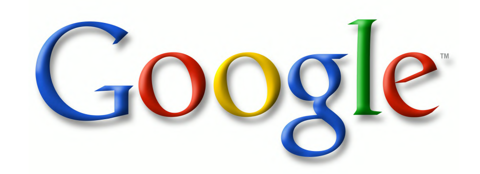
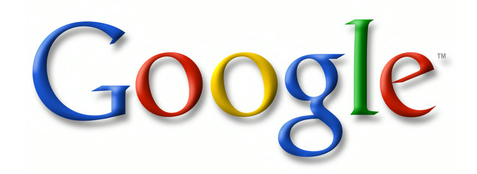
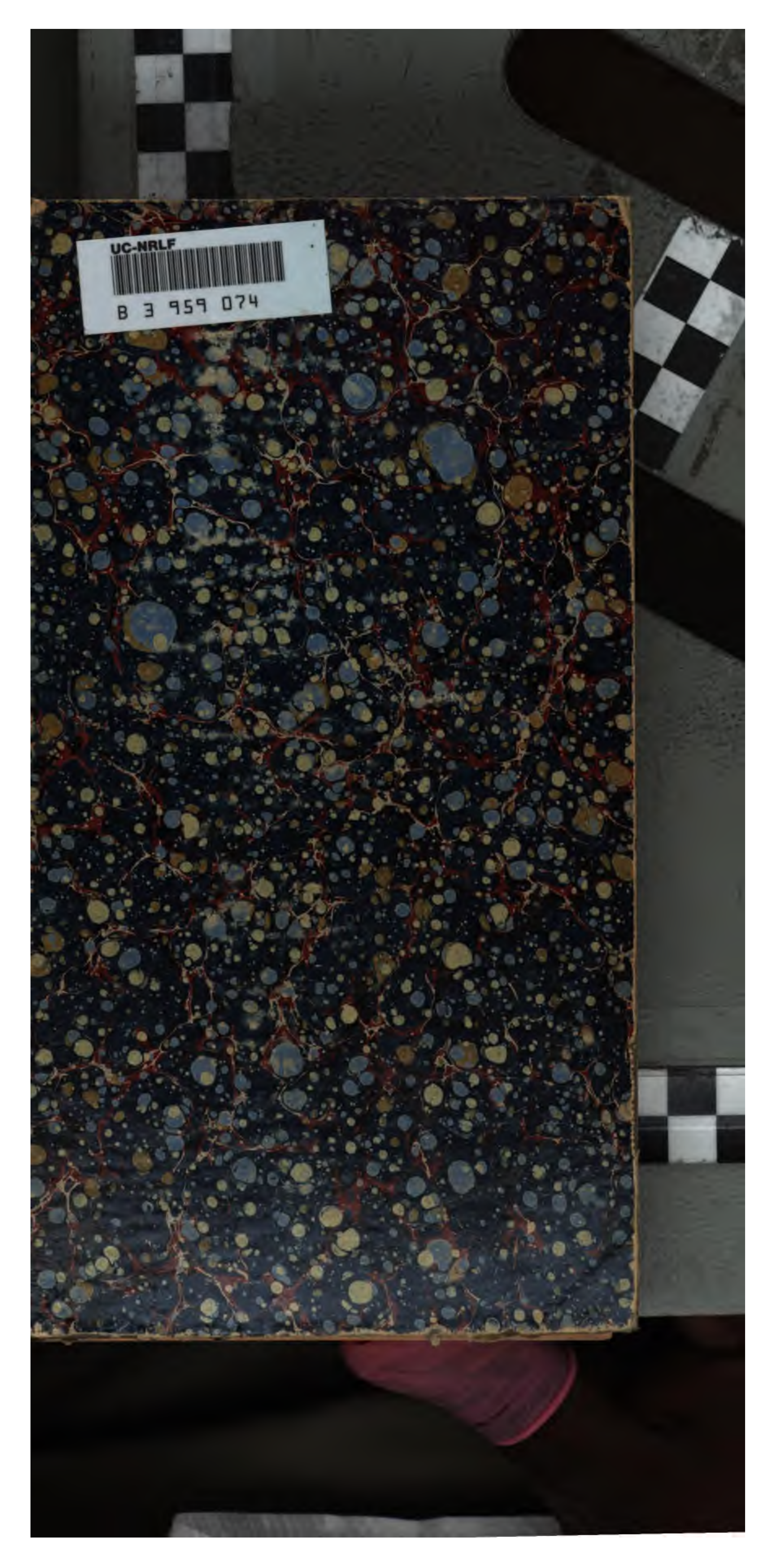
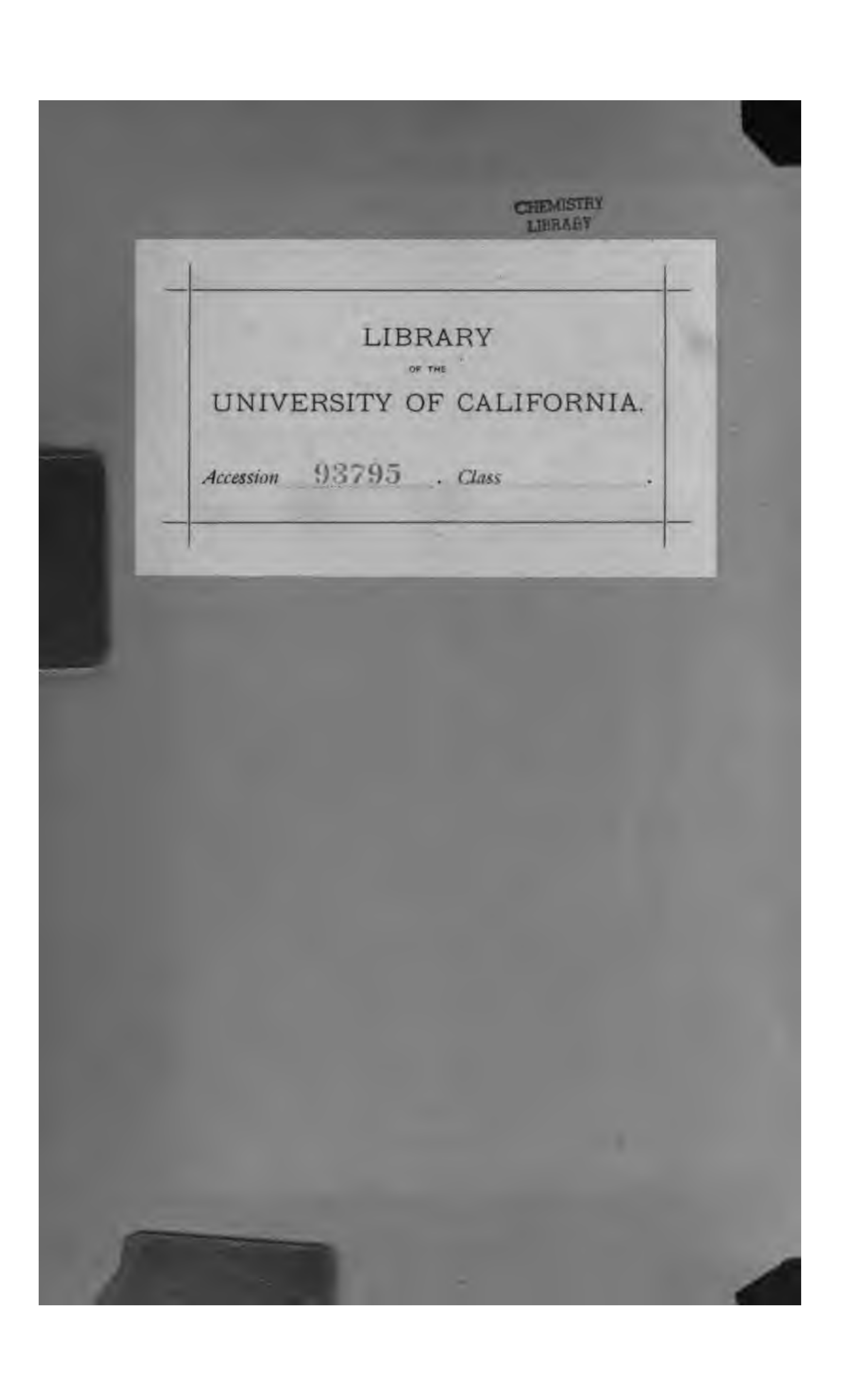







CHEMISTRY
LIBRARY
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Accession 93795 . Class .





Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von Gerhard Krüss.

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, M. Berthelot-Paris, G. Bodländer-Braunschweig, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Dorpat, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.

Achtundzwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1901.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 31. Juli 1901.

Heft 2.

Ausgegeben am 5. Oktober 1901.

Heft 3.

Ausgegeben am 24. Oktober 1901.

Seite

Heft 4.

Ausgegeben am 4. November 1901.

Heft 5.

Ausgegeben am 26. November 1901.

Litteraturübersicht.



Über die Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei und Chlorblei

in Rücksicht auf die Anwendung des Faraday'schen Gesetzes und die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze.

Von

G. Auerbach.

Mit 14 Figuren im Text.

Einleitung.

Die geschmolzenen Salze sind in den letzten Jahren sehr eifrig studiert worden. Besonders das elektrochemische Laboratorium des Polytechnikums in Zürich hat sich dieses Gebietes angenommen, und verschiedene Arbeiten haben dazu beigetragen, die mannigfachen Erscheinungen, die uns bei der Elektrolyse geschmolzener Salze entgegentreten, aufzuklären. Das Kapitel der Anwendung des Faraday'schen Gesetzes auf die Elektrolyse geschmolzener Salze wurde in der Arbeit von A. Helfenstein[1] ausführlicher behandelt. In den wenigsten Fällen der Elektrolyse geschmolzener Salze ist das Faraday'sche Gesetz erfüllt, vielmehr hat man hier, auch wenn es sich um die Zerlegung einer einzigen Verbindung handelt, in ähnlicher Weise, wie dies in wässeriger Lösungen bei der Zerlegung von Gemischen eintritt, mit dem Begriff der Stromausbeute zu operieren.

Die Stromausbeute hängt ab: 1. von der Temperatur; mit steigender Temperatur sinkt die Stromausbeute; 2. von der Stromdichte; je gröfser die Stromdichte, desto gröfser die Ausbeute; 3. vom Elektrodenabstand. Die Erklärung für diese Abweichungen vom Faraday'schen Gesetz ergiebt sich aus folgenden Thatsachen. Es hat sich herausgestellt, dafs das abgeschiedene Metall sich im geschmolzenen Elektrolyten löst, was man an dichten, dunklen Wolken sieht, die sich in der Schmelze vom Metalle ausgehend verteilen. Gelangen nun diese Metallnebel an die Anode, so können sie sich mit dem dort abgeschiedenen Halogen wieder zu dem

[1] *Z. anorg. Chem.* 23, 255.

ursprünglichen Salz durch chemischen Umsatz vereinigen, wodurch die Ausbeute verringert wird, weil für die Messung nur das thatsächlich nach der Operation verbleibende von dem ausgeschiedenen in Betracht kommt. Das sich in Blasen an der Anode abscheidende Halogen bewirkt eine Zirkulationsbewegung im Elektrolyten, wodurch die Vereinigung von Metall und Halogen begünstigt wird. Je näher daher die Elektroden zu einander stehen, desto kürzer ist der Weg, den das Metall zur Anode zu machen braucht. Die Ausbeute wird also mit steigendem Elektrodenabstand ebenfalls wachsen. Aber nicht allein die mechanische Durchrührung ist für das Phänomen maſsgebend, sondern die Stromausbeute würde auch ohne dieselbe durch die im Elektrolyten stattfindenden Diffusionsvorgänge verringert werden.

Ferner konstatierte Helfenstein, daſs das Metall sich nicht nur in der Schmelze löst, sondern auch zum Teil durch den Elektrolyten hindurch an die Luft diffundiert. Alle diese Umstände bewirken, daſs unter gewöhnlichen Umständen eine quantitative Ausbeute nicht stattfinden kann. Erst wenn die Diffusion nach auſsen, sowie diejenige im Elektrolyten verhindert ist (letzteres geschieht durch vollständige Trennung von Anoden- und Kathodenraum) wird die theoretische Ausbeute gefunden. Während nun Chlorblei und Bromblei bei steigender Temperatur regelmäſsig absteigende Kurven für die Stromausbeute zeigen, beobachtete Helfenstein, daſs beim Jodblei die Ausbeute bis 600° sinkt, dann aber bis 800° wieder ansteigt, um alsdann weiter regelmäſsig zu verlaufen. Helfenstein konnte in seiner Arbeit diese spezielle Eigentümlichkeit der Elektrolyse des Jodbleis nicht weiter verfolgen. Während er für die Stromausbeuteverhältnisse der übrigen von ihm untersuchten zahlreichen geschmolzenen Salze den Nachweis erbringen konnte, daſs in der That nur die oben erwähnten physikalischen Verhältnisse (Diffusion, Zirkulation u. s. w.) den Mechanismus derselben bedingen, muſste er sich für die Erklärung der Stromausbeuteverhältnisse beim Jodblei damit begnügen auszusprechen, daſs möglicherweise die Bildung einer chemischen Verbindung an der Anode — PbJ_4 — die Erscheinungen kompliziert, wie dies von Faraday angenommen worden war.

Für die weitere Entwickelung der Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze war es hiernach von Interesse, den besonderen Fall der Elektrolyse von Jodblei einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Abgesehen hiervon galt es für die Entwickelung unserer Kenntnisse bei den geschmolzenen Salzen einen weiteren Schritt von allgemeiner Bedeutung zu unternehmen. Die Verhältnisse des FARADAY'schen Gesetzes sind nämlich bisher sowohl von FARADAY selbst wie auch in der Arbeit von HELFENSTEIN stets nur an der Kathode studiert worden, hingegen wurden niemals bisher die anodischen Vorgänge in den Kreis der Betrachtung gezogen. Von Herrn Professor Dr. R. LORENZ wurde mir die Aufgabe gestellt, diese beiden Punkte zu untersuchen. Während die erste Frage. welche die Unregelmäfsigkeiten bei der Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei behandelt, durch diese Arbeit noch nicht völlig aufgeklärt ist, so ist es gelungen, beim Chlorblei die anodischen Vorgänge völlig klar zu legen, und es sei schon im voraus bemerkt, dafs auch hier das FARADAY'sche Gesetz erfüllt ist, wenn die Versuchsbedingungen, die dazu erforderlich sind, eingehalten werden.

I. Teil.

Über die Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei.

Die Versuchsanordnung, die bei diesen Untersuchungen angewendet wurde, ist im allgemeinen dieselbe wie bei HELFENSTEIN. Sie ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Der Strom wurde einer Akkumulatorenbatterie von 24 Volt Spannung entnommen. Er ging zuerst durch zwei Regulierwiderstände von je 10 Ohm Widerstand, dann durch zwei Kupfervoltameter, passierte den elektrolytischen Trog und ein Voltmeter, das über 1 Ohm geschaltet war, um die Ampères direkt anzuzeigen und kehrte dann zur Batterie zurück.

Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement von Platin- und Platin-Rhodiumdraht und einem Thermoskop nach LE CHÂTELIER von KEISER und SCHMIDT in Berlin gemessen. Das Instrument hatte eine Einteilung von 20 zu 20 Grad, so dafs ein Temperaturunterschied von 5° noch gut abgelesen werden konnte. Die Drähte waren durch Gummischläuche und Glasröhren isoliert, wie dies schon in verschiedenen Arbeiten des hiesigen Laboratoriums angegeben ist. Der Teil, der in das geschmolzene Salz eintauchte, war bei Temperaturen bis 700° von einem schwerschmelzbaren Glas umgeben

und steckte, um eine Beschädigung durch die Schmelze zu verhüten, in einem ebensolchen unten zugeschmolzenen Rohre. Bei Temperaturen über 700° trat an Stelle von Glas Porzellan. Die Zimmertemperatur wurde zu der abgelesenen hinzugezählt.

Der Ofen war derselbe wie bei HELFENSTEIN.[1] Er bildete einen trapezförmigen, flachen Kasten, der innen mit Asbest ausgekleidet war. Die eine Wand bestand aus einer beweglichen Thür und

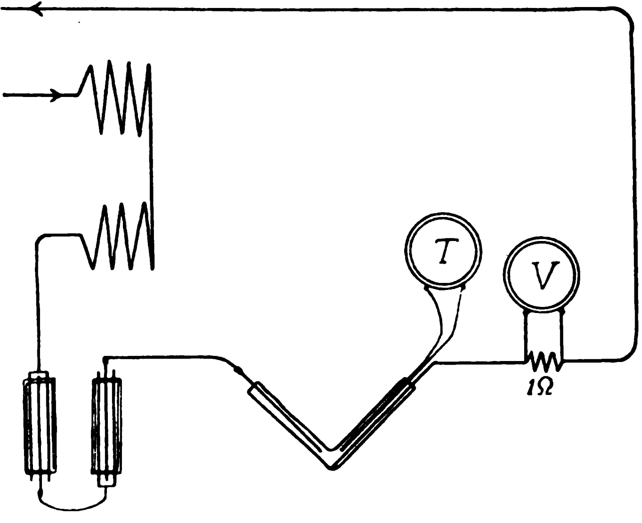


Fig. 1.

diente zur Regulierung der Wärme. Um den Apparat stabiler zu machen, wurden zwei Stative, die gleichzeitig die Klemmen für die Elektroden trugen, auf die Füſse gestellt und dann noch mit Ziegelsteinen beschwert.

Als Wärmequelle dienten zwei Teclubrenner. Die Gasschläuche derselben waren mit Schraubenquetschhähnen versehen, deren Einstellung konstant blieb, um bei Parallelversuchen schneller die gewünschte Temperatur erreichen zu können.

Der elektrolytische Trog bestand aus einem V-Rohr, bei Temperaturen bis 700° aus schwer schmelzbarem Glas, bei höherer Temperatur aus Porzellan.

---

[1] Siehe die Abbildung, *Z. anorg. Chem.* **23**, 255 und *Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 277.

Die Elektroden waren Kohlenstäbe von 4 mm Durchmesser. Bei höheren Temperaturen mufsten zu jedem Versuche neue Stäbe genommen werden, da an der Stelle, wo die Elektrode aus der Flüssigkeit heraustritt, die Kohle pulverig wird. Dies hat seinen Grund in folgendem. In der Schmelze ist die Kohle glühend oder wenigstens sehr stark erhitzt. Dort, wo sie aus der Flüssigkeit heraustritt, kommt sie mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung und kann verbrennen. Weiter oben im Rohr ist ihre Temperatur wieder gering, ein Angriff kann also nicht mehr erfolgen. Dieser Übelstand läfst sich dadurch vermeiden, dafs man die Elektrodenkohle mit einem eng anschliefsenden Glasrohr an der Stelle umgiebt, an welcher sie in die Schmelze taucht, doch wurde hier diese Anordnung nicht angewendet.

Die Versuche wurden in Temperaturintervallen von 100° angestellt. Die Temperatur konnte mit Hilfe der Quetschhähne und der beweglichen Ofenthür gut und schnell genau eingestellt werden. Erst wenn sie längere Zeit konstant war, wurde zu den Versuchen geschritten.

Der Abstand der Elektroden wurde wie bei Helfenstein bestimmt, indem die Kathode so in den Trog gesteckt wurde, dafs sie dessen tiefste Stelle berührte. Dann wurde die Anode so weit eingeführt, dafs sie auf der Kathode aufstiefs, und dann eine Marke dorthin an die Kohle gemacht, wo sie aus der Klemme heraustrat. Diese Marke wurde um die gewünschte Länge herausgezogen und so der Elektrodenabstand genau festgelegt.

Um das Jod, das sich bei der Elektrolyse entwickelt, nicht zu verlieren, brachte ich folgende einfache Vorrichtung an, die gestattet, den gröfsten Teil desselben wieder zu gewinnen (Fig. 2). Ein Glasrohr (*A*) von 3 cm Durchmesser und 16 cm Länge wurde über den Schenkel des **V**-Rohres (*B*) geschoben. Unten bewirkte ein Stück Asbestpappe (*C*), das einen Ausschnitt für den Schenkel des Troges enthielt, die Dichtung, am oberen Ende schlofs ein durchbohrter Gummikork (*D*) die Kondensationsvorrichtung ab. Durch das Loch des Stopfens ging die Kohlenelektrode (*E*) hindurch, ohne aber dicht an den Wänden anzuliegen. Dies hat den Zweck, einen Druck im Kondensationsrohr zu vermeiden, da sich sonst das Jod schon teilweise im Schenkel des **V**-Rohres festsetzte. Schliefslich lief um einen Teil des Rohres ein spiralförmig aufgewundener Gummischlauch, der als Kühlvorrichtung diente, indem ein schwacher Wasserstrom durch denselben geschickt wurde. In diesem Apparat setzte sich

das Jod teils in Form von Blättchen, teils als zusammenhängende feste Masse sehr schön ab.

Nachdem so der Apparat zusammengestellt war, konnte zu den Versuchen geschritten werden. Zur Kontrolle des Apparates und um den Anschlufs an die Untersuchungen von HELFENSTEIN zu erreichen, wiederholte ich erst diejenigen mit Chlorblei und Bromblei und ging dann erst zum Jodblei über. Zur Verwendung kam ein

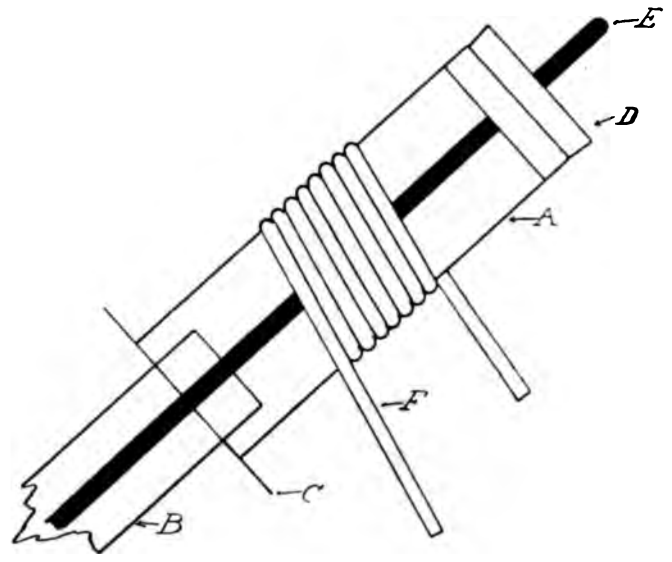


Fig. 2.

Präparat von MERCK in Darmstadt. Die erste Versuchsreihe wurde ausgeführt mit einer Stromstärke von 1 Amp. und einem Elektrodenabstand von 30 mm. Die Resultate waren die folgenden.

Temperatur	Stromausbeute	Mittel
440°	76.8 % 78.3	77.6 %
500	76.0 73.4	74.7
600	51.2 51.2	51.2
700	12.2 16.9	14.6
800	2.3	2.3

Die Dauer der Elektrolyse betrug 40 Minuten. Trägt man diese Resultate als Kurve auf, so erhält man folgendes Bild (siehe Fig. 3).

Man sieht, dafs die Kurve regelmäfsig verläuft und sich an diejenigen anschliefst, die HELFENSTEIN für des Chlorblei und Bromblei gefunden hat, die ebenfalls neben der PbJ_2-Kurve von HELFENSTEIN in obiger Zeichnung eingetragen sind. Während HELFENSTEIN mit einer Stromstärke von 1.5 Amp. erst ein Sinken der Ausbeute und dann wieder ein Ansteigen bemerkte, läuft bei 1 Amp. die

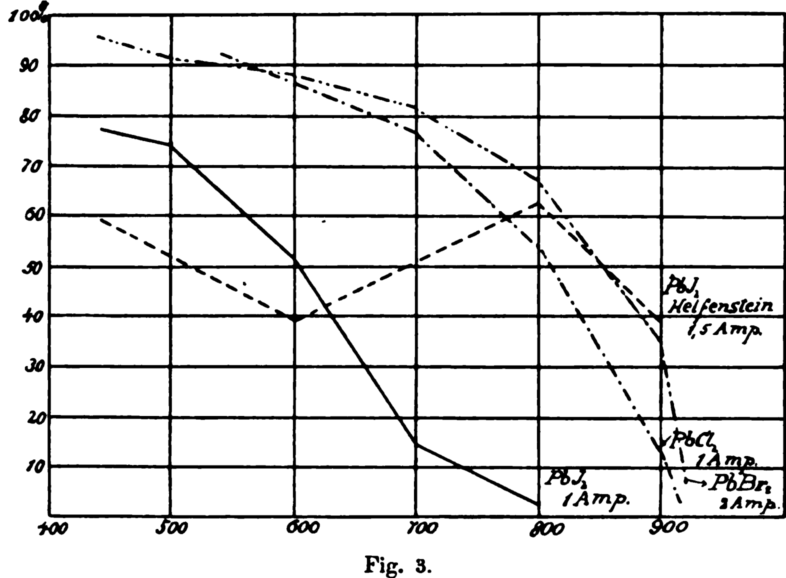


Fig. 3.

Kurve ganz regelmäfsig, nur ist die Ausbeute viel geringer wie unter den gleichen Bedingungen beim Chlorblei und Bromblei.

Hierauf wurde die Stromstärke vergröfsert und zwar auf 2 Amp. Zur Verwendung kam immer dasselbe Präparat, nur wurde regelmäfsig die verbrauchte Menge durch frisches Jodblei ersetzt. Die auf solche Weise erhaltenen Resultate stimmten sehr schlecht überein. Dies konnte mit einer Erfahrung zusammenhängen, die im hiesigen elektrochemischen Laboratorium wiederholt bei der Elektrolyse geschmolzener Salze gemacht ist, dafs sich nämlich vielfach Verschiedenheiten ergeben, wenn man mit frischen Substanzen oder vorher schon elektrolysierten arbeitet.[1] Um zu untersuchen, ob dieses Verhalten bei der hier vorliegenden Elektrolyse von PbJ_2 ebenfalls von Ein-

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 255.

flufs ist, wurden Versuchsreihen mit stets frischem Material ausgeführt, jedoch ohne Erfolg. Der Stromausbeuteverlauf wurde nicht regelmäfsiger, es zeigten sich keine Unterschiede in den Kurven mit schon elektrolysiertem oder frischem Material. Alle aufgenommenen Kurven zeigten jedoch eine bestimmte übereinstimmende Eigenschaft. Unter gleichen Bedingungen schwankten die erhaltenen Stromausbeuten bei 700° am meisten, während dieselben bei niederen Temperaturen besser untereinander übereinstimmten, wie man aus folgender Tabelle ersieht.

Temp.	Stromausbeute							
440°					92.4	88.7 %		
500					81.9	82.1		
600					74.4	70.3		
700	1. 35.9	2. 68.0	3. 52.9	4. 46.1	5. 63.6	6. 74.0	7. 61.2	8. 56.6

Diese Resultate bei 700° wurden in folgender Weise gewonnen. Der Versuch wurde nach einer bestimmten Zeit abgebrochen, das

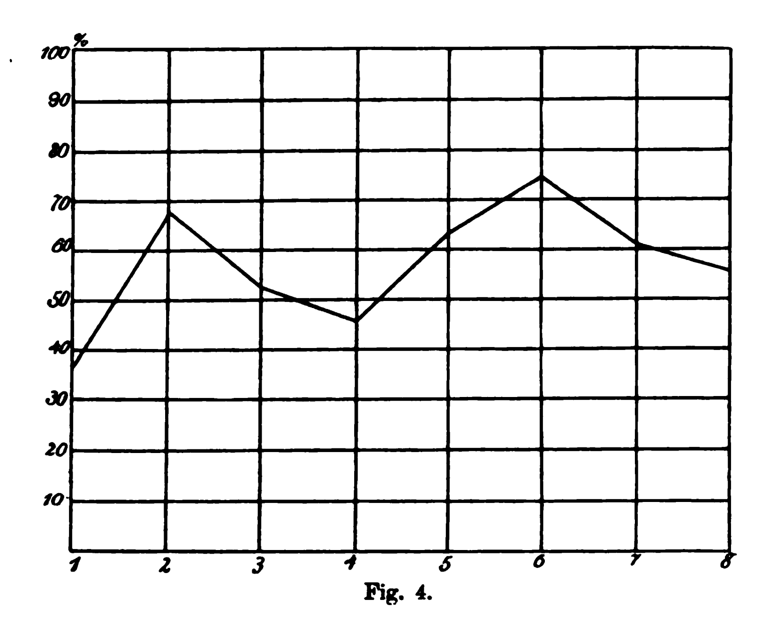


Fig. 4.

Rohr abkühlen gelassen, der Regulus herausgenommen, wie gewöhnlich gereinigt und gewogen. Dann wurde der Versuch mit dem gleichen Material angesetzt und unter den gleichen Bedingungen, auch der gleichen Zeit, wiederholt. Die Versuche sind in Fig. 4

der Reihe nach in gleichen Abständen aufgetragen und so in Form eines Kurvenbildes veranschaulicht.

Die Stromausbeute bei 700° schwankte also zwischen den beiden Extremen 35.9 % und 74.0 %.

Nun wurde frisches Material genommen, das vorher 2 Stunden lang über Blei geschmolzen wurde. Bei den ersten Versuchen entwickelte sich fast kein Jod, sondern dasselbe löste sich in der Schmelze. Erst am Schlusse der Elektrolyse sah man schwache Joddämpfe entweichen. Bei den letzten Versuchen entwickelte sich gleich von Anfang an stark Jod. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind die folgenden.

Temperatur	Stromausbeute					
700°	54.6	58.5	38.2	75.5	65.1	49.1 %

Auch hier schwankt die Ausbeute von 38.2 % bis 75.5 %.

Um zu kontrollieren, ob vielleicht eine Gesetzmäfsigkeit stattfinde, dafs sich immer dieselbe Aufeinanderfolge der Schwankungen wiederholt, wurde noch eine Reihe mit frischem, über Blei geschmolzenem PbJ_2 angestellt. Die folgenden sind die Resultate.

Temperatur	Stromausbeute								
700°	59.5	53.8	44.5	52.4	49.3	60.4	56.6	73.1	48.7 %

Man sieht, dafs eine Gesetzmäfsigkeit nicht stattfindet, besonders wenn man die drei Kurven übereinander betrachtet (Fig. 5).

Durch die bisherigen Versuche ist mit Sicherheit festgestellt, dafs die Stromausbeute bei der Elektrolyse von Jodblei gerade bei der Temperatur von 700° eine auffallend unregelmäfsige ist, wie dies bisher bei keinem geschmolzenen Salze gefunden worden ist und ganz im Gegensatz zu dem sonstigen Verhalten derselben. Denn wenn auch bei höheren Temperaturen die Stromausbeute bei der Elektrolyse im V-Rohr mehr oder minder rapide abnimmt, so sind die erhaltenen Versuchsergebnisse unter einander von sehr beträchtlicher Übereinstimmung. Gleichzeitig geht aus diesen Versuchen hervor, dafs die Stromausbeutekurve, welche Helfenstein beim PbJ_2 erhalten hat, mit ihren Knickpunkten einer Kombination zufälliger Umstände zugeschrieben werden mufs, so dafs er mit Recht aus derselben keine weiteren Schlüsse gezogen hat. Eine Aufklärung über die grofsen Schwankungen der Stromausbeute bei 700° ergiebt

sich jedoch auch aus den vorliegenden Versuchen nicht. Es wurde daher zunächst die Untersuchung der Hypothese von FARADAY, daſs sich bei der Elektrolyse von Jodblei Bleitetrajodid als Nebenprodukt bilde, in Angriff genommen.

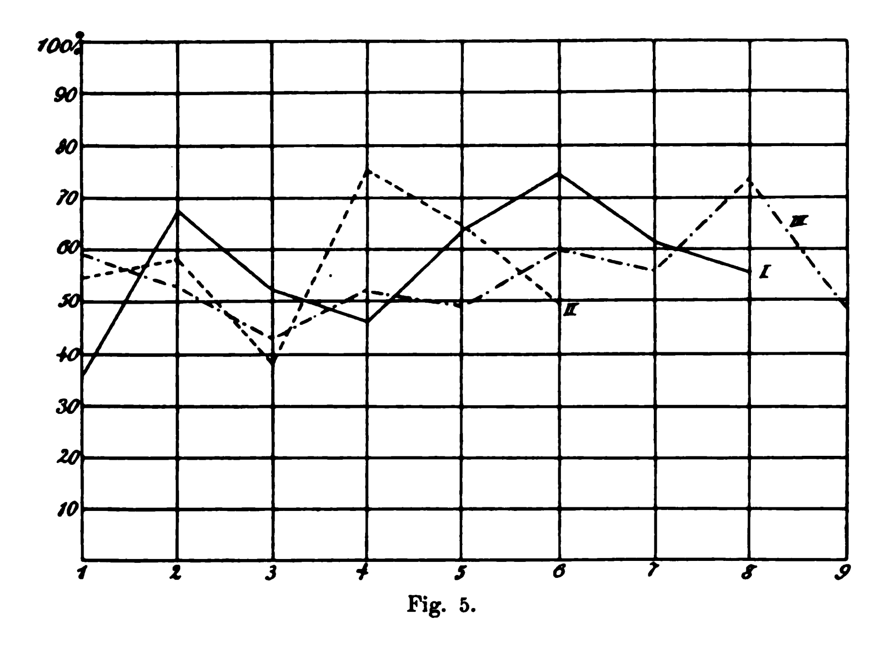


Fig. 5.

Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche im eingekapselten Rohr angestellt, um das Material beider Elektrodenräume nach Beendigung des Versuches getrennt untersuchen, d. h. analysieren zu können. Die Ausbeuten waren die folgenden:

Temperatur	Stromausbeute		
700°	87.8	89.8	90.9 %

Das Material war frisches PbJ_2, das vorher nicht über Blei geschmolzen wurde.

Zwecks der Analyse wurde eine bestimmte Menge des pulverisierten PbJ_2 in einem Becherglas abgewogen, mit Wasser übergossen, $AgNO_3$ zugesetzt und zuletzt HNO_3. Unter Umrühren wurde gelinde erwärmt, bis zuletzt kein PbJ_2 mehr sichtbar war. Dann wurde die Temperatur fast bis zum Siedepunkt gesteigert. Der entstandene Niederschlag von AgJ wurde sodann durch einen Goochtiegel filtriert, ausgewaschen, bei 130° getrocknet und dann gewogen.

Zur Bleibestimmung wurde das pulverisierte PbJ_2 in einer gewogenen Platinschale in verdünnter Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Jod fort war. Dann wurde die Lösung verdünnt, mit 20 ccm konzentrierter HNO_3 versetzt und mit einer Stromstärke von 1.5 Amp. elektrolysiert. An der Anode bildete sich ein schwarzer Überzug von PbO_2. Nach ungefähr drei Stunden war die Elektrolyse beendet. Der ausgewaschene Niederschlag wurde dann bei 180° getrocknet und gewogen. In folgendem gebe ich die Resultate.

PbJ_2 enthält theoretisch 55.08% J und 44.92% Pb. Für PbJ_4 ergiebt sich 71.03% J und 28.97% Pb. Die Anwesenheit von PbJ_4 müfste man also an einem Mehrgehalt von J erkennen können.

Resultate der Analyse des anodischen Materials.

	Pb	J
I.	46.5 % Pb	50.8 % J
II.	46.4 „ Pb	50.9 „ J
III.	46.7 „ Pb	50.9 „ J

Resultate der Analyse des kathodischen Materials.

	Pb	J
I.	48.8 % Pb	50.2 % J
II.	48.3 „ Pb	50.2 „ J

Zur Kontrolle analysierte ich auch das Ausgangsmaterial, das vorher nicht umkrystallisiert worden war. Die Resultate sind die folgenden:

	Pb	J
I.	47.2 % Pb	50.8 % J
II.	47.4 „ Pb	51.0 „ J

Man sieht, dafs diese Zahlen ungefähr übereinstimmen. Ein Mehrbetrag von Jod ist nicht vorhanden, im Gegenteil, es wurde weniger gefunden, als der Theorie entspricht. Ein Gehalt von PbJ_4 ist daher wohl nicht anzunehmen, oder doch nur in Spuren. Aufserdem sieht man, dafs das Ausgangsmaterial anscheinend nicht rein war. Krystallisierte ich dasselbe um und analysierte abermals, so ergaben sich folgende Resultate:

	Pb	J
I.	45.2 % Pb	54.3 % J
II.	45.0 „ Pb	54.1 „ J

Nach diesen Versuchen analysierte ich noch eine Probe schon oft elektrolysierten Jodbleis und erhielt die Resultate:

	Pb	J
I.	44.9 % Pb	54.2 % J
II.	44.6 „ Pb	54.2 „ J

Dieses Resultat stimmt ziemlich mit dem vorigen überein. Ein Überschufs von Jod ist nicht vorhanden, also ist wohl nicht anzunehmen, dafs sich bei der Elektrolyse von Bleijodid PbJ_4 bildet. Der Fehlbetrag an 100 % dürfte von der Bildung von Bleioxyjodid herrühren, da sich diese Verbindung beim Schmelzen von PbJ_2 an der Luft bildet und bei dem verwendeten Apparat die Luft ja Zutritt hat, wenn auch in beschränktem Mafsstabe.

Die vorstehenden Analysen dienten nur zur Entscheidung der Frage ob die Verbindung PbJ_4 sich auffinden läfst. Auf die Resultate der Stromausbeuteversuche sind sie nicht von Einflufs. Die oben besprochenen Kurven wurden sowohl an reinem, als auch an unreinem Material erhalten.

II. Teil.

Über die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei.

Einleitung.

Auf dem vorhin beschrittenen Wege der Untersuchung der Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei konnte nur festgestellt werden, dafs die Stromausbeutekurve bei diesem Körper jedenfalls nicht, wie es nach den ersten Versuchen von Helfenstein möglich erschien, durch ein zweimaliges Maximum charakterisiert ist, sondern es lassen sich hier nur ganz ungewöhnliche Schwankungen, insbesondere bei 700°, erkennen, deren Existenz, anstatt die Theorie zu vereinfachen, die Aufgabe nur durch Auftauchen neuer Komplikationen erschwert. Es war daher notwendig, zunächst wiederum auf ein einfacheres Beispiel, für das die Elektrolyse von $PbCl_2$ sehr geeignet ist, zurückzugreifen und an diesem insbesondere die anodischen Vorgänge zu studieren, welche, wie erwähnt, bisher unbekannt waren. Die Untersuchung der Elektrolyse des geschmolzenen $PbCl_2$ bietet auch deshalb Vorteile, weil an diesem Salz die Polarisationserscheinungen durch die Arbeiten von Czepinski[1] und O. H. Weber,[2]

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **19**, 208.
[2] *Z. anorg. Chem.* **21**, 305.

sowie die Erscheinungen der Zersetzungsspannung durch eine noch nicht veröffentlichte Arbeit von J. Sacher auf das genaueste bekannt sind und zum Vergleiche herangezogen werden können.

R. Lorenz[1] hat nämlich eine Formel abgeleitet, die die Polarisation in Beziehung zur Stromausbeute bringt. Die Polarisationen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze wurden von Czepinski und Weber in der Weise bestimmt, dafs ersterer in einem gewöhnlichen V-Rohr arbeitete und zu niedrige Werte der Polarisation erhielt, da infolge der Diffusion des Metalles zum Halogen und umgekehrt eine Depolarisation stattfindet. Weber hat dann nachgewiesen, dafs bei steigender Trennung des Anoden- und Kathodenraumes die Polarisationen steigen und gleichzeitig die Temperaturkoeffizienten sinken. Die schliefslichen, bei einer Versuchsanordnung, welche eine maximale Trennung von Anoden- und Kathodenraum gestattet (bei der also die Diffusion verhindert ist) erhaltenen Werte werden als die richtigen betrachtet.[2]

Die Formel von R. Lorenz hat folgende Form:

$$100 \cdot \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \alpha .$$

In dieser Formel bedeutet ε den richtigen, nicht depolarisierten Wert der Polarisation eines geschmolzenen Salzes, ε' den depolarisierten Wert und α die Stromausbeute.

R. Lorenz hat dann auch eine Stromausbeutekurve hiernach für das Bromblei ausgerechnet nach Beobachtungen, die von verschiedenen Beobachtern zu verschiedenen Zeiten gemacht wurden. Vergleicht man diese Kurve mit denjenigen, welche thatsächlich gefunden wurden, so bemerkt man eine gute Übereinstimmung.

Nun bezieht sich aber die Formel von Lorenz zunächst auf die gesamte Polarisation, und da man diese nach den Untersuchungen von Le Blanc und Nernst als die Summe der anodischen und kathodischen Polarisation darstellen kann, so sind die von Lorenz berechneten Stromausbeuten ebenfalls solche, welche sich sowohl auf die Anode wie auf die Kathode beziehen. Thatsächlich gemessen ist aber bisher nur die Stromausbeute an der Kathode, und es ist da-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **23**, 97.

[2] Vergl. auch R. Suchy, *Z. anorg. Chem.* **27**, 152.

her die stillschweigende Voraussetzung gemacht, dafs die Stromausbeute an der Kathode dieselbe sei wie diejenige an der Anode, was bisher durch nichts bewiesen ist. Hieraus ergiebt sich ein weiterer Grund, das FARADAY'sche Gesetz an der Anode zu prüfen, und es konnte dann, nachdem dies geschehen war, des weiteren das Gesetz von LORENZ geprüft werden.

Man ist nun aber im stande, die Polarisationserscheinungen bei geschmolzenen Salzen noch nach einer zweiten Methode zu untersuchen, welche von J. SACHER im Anschlufs an seine Untersuchungen über die Zersetzungsspannung bei geschmolzenen Salzen ausgearbeitet wurde. Hierbei hat es sich ergeben, dafs der Zersetzungspunkt geschmolzener Salze in aufserordentlichem Mafse von der Zeit abhängt, während welcher er gemessen ist, und es zeigte sich, dafs er mit der Zeitdauer beständig bis zu einem gewissen Maximum im Steigen begriffen ist. Da diese Untersuchungen der Arbeit von J. SACHER angehören, kann hierauf hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur bemerkt, dafs dieselben wahrscheinlich machen, dafs die Stromausbeute, welche, wie schon HELFENSTEIN für die Kathode nachgewiesen hat, von der Zeit abhängt, auch an der Anode von der Zeit abhängen würde, und zwar so, dafs diese Abhängigkeit für die beide Elektroden eine verschiedene sein müsse.

Dies ergiebt sich aus gewissen Kurvenverläufen für die Zersetzungsspannung und Polarisation geschmolzener Salze, welche von J. SACHER gefunden worden sind. Es ist daher in folgendem die Aufgabe durchgeführt: Prüfung des FARADAY'schen Gesetzes an der Anode mit Berücksichtigung des Einflusses der Zeit und des Einflusses der Stromausbeute auf die Polarisation.

I. Orientierung über den Verlauf der Polarisationsentladuug.

Da es sich bei diesen Versuchen schliefslich darum handelte, die Stromausbeute (Anode und Kathode) gleichzeitig mit der Polarisation zu bestimmen, wurde, ehe zur Bestimmung der Halogenausbeute geschritten wurde, eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die die Bestimmung der Polarisation zum Zwecke hatte, einerseits, um die Apparatur mit Sicherheit handhaben zu lernen, andererseits auch, um ein Bild von dem Verlauf der Polarisation überhaupt zu bekommen. Folgende Einrichtung kam zur Verwendung.

Der Ofen war derselbe wie bei den Versuchen des ersten Teiles. Geheizt wurde mit drei Teclubrennern, die auf einem gemeinsamen Fufsbrett befestigt waren. Das Galvanometer war ein d'Arsonvalgalvanometer von Edelmann in München, das über einem Graphitwiderstand von ungefähr einer Million Ohm geschlossen war. Als Normalelement diente ein Clarkelement. Die Schaltung ist in Fig. 6 dargestellt.

Die ganze Schaltung bestand aus drei Stromkreisen. Der eine kommt von der 24 Volt-Batterie *B*, geht durch drei Regulierwider-

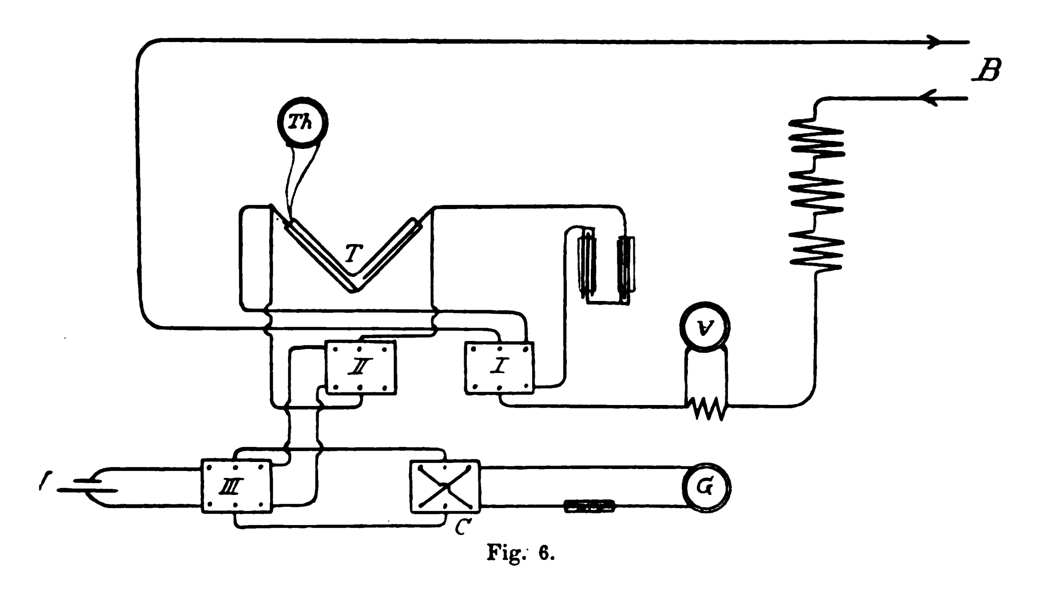


Fig. 6.

stände, die Wippe *I*, zwei Kupfervoltameter, den elektrolytischen Trog *T* und von da durch die Wippe *I* zur Batterie zurück.

Aufserdem ist in den Stromkreis noch ein Voltmeter *V* eingeschaltet, das über einem Ohm geschlossen ist und daher als Ampèremeter dient.

Der zweite Stromkreis wird gebildet durch den Trog *T*, die Wippen *II* und *III*, den Kommutator *C* und das Galvanometer *G*.

Der dritte Stromkreis endlich enthält das Normalelement *N*, die Wippe *III*, den Kommutator *C* und das Galvanometer *G*.

Die Wippen *I* und *II* waren durch einen Glasstab miteinander verbunden, so dafs mit einem Griff der Strom unterbrochen und das Galvanometer eingeschaltet werden konnte. Die Leitungen wurden möglichst durch die Luft gelegt und durch Porzellanringe isoliert,

die an Bindfäden von der Decke herabhingen. Um das Galvanometer vollständig zu isolieren, waren die Fuſsplatten desselben mit Paraffin auf Porzellanringe befestigt worden. Die Temperatur wurde wie früher angegeben gemessen.

Bei den ersten Versuchen wurde zuerst 5 Minuten lang elektrolysiert, dann der Strom unterbrochen und 5 Minuten lang die Polarisation beobachtet, dann 10 Minuten elektrolysiert, 5 Minuten

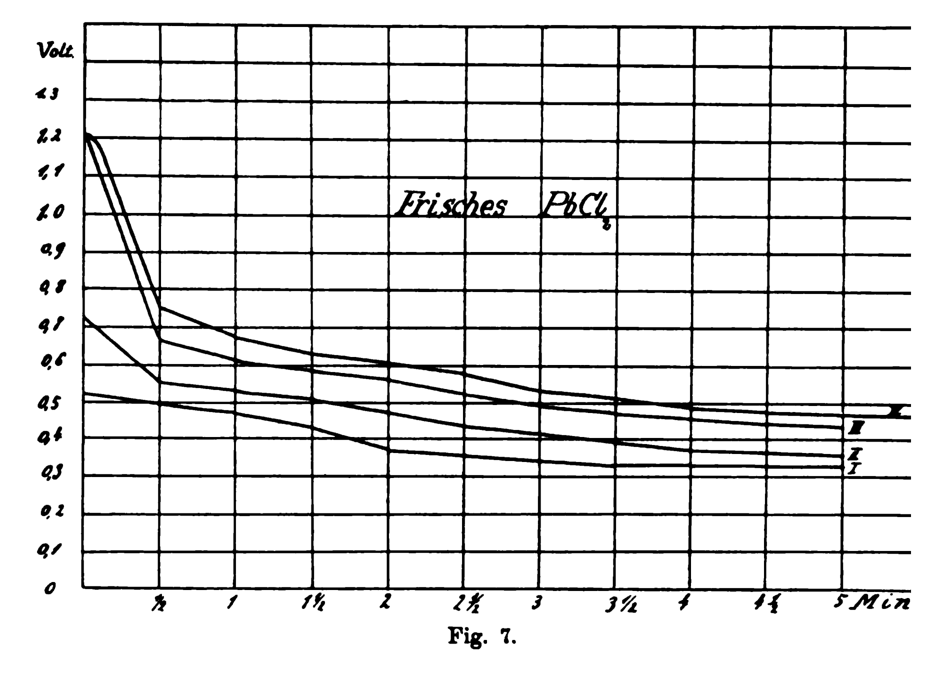


Fig. 7.

entladen, 10 Minuten elektrolysiert, 5 Minuten entladen, 10 Minuten elektrolysiert und dann zum Schlusse die Polarisationsentladung möglichst lange beobachtet.

Die Kurven, die man erhält, wenn man die Zeit als Abscissen, die gefundenen Polarisationswerte als Ordinaten aufträgt, stimmten hierbei, wie schon J. Sacher gefunden hat, in einer Versuchsreihe nicht überein, sondern die entsprechenden Werte werden immer gröſser, auch ist es nicht gleichgültig, ob frisches oder schon öfters gebrauchtes Chlorblei verwendet wird. Bei frischem Material sinkt die Kurve zuerst schnell von einem kurze Zeit konstanten Punkt zu einem tiefer liegenden herab, bleibt dort einige Zeit konstant, um dann allmählich weiter herunter zu sinken. Bei gebrauchtem Chlorblei fällt die Kurve ziemlich regelmäſsig herab, wir bemerken nicht

zuerst ein starkes Fallen und dann ein allmähliches Kleinerwerden der Polarisationswerte. Der allertiefste konstante Punkt entspricht wohl in beiden Versuchsreihen einem Thermostrom, denn er wurde auch bemerkt, wenn noch kein Strom durch den Elektrolyten hindurchgegangen war.

Die folgenden beiden Kurvenbilder (Fig. 7 und 8) veranschaulichen das Gesagte für frisches und schon gebrauchtes Chlorblei.

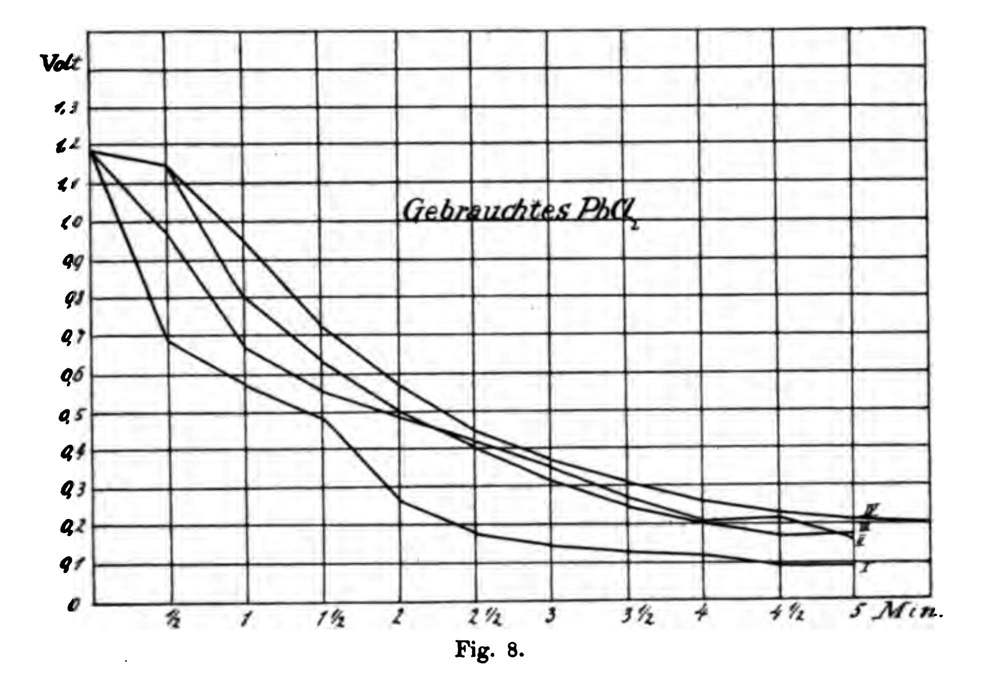


Fig. 8.

Der erste Punkt konnte bei niedrigen Temperaturen, bei 500° und 600°, einige Sekunden lang beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen war bei dieser Versuchsanordnung eine Beobachtung nicht mehr möglich, da der Ausschlag des Galvanometers zu schnell sank. Die Ablesungen wurden alle halbe Minute gemacht.

Ich versuchte nun, ob es nicht möglich sei, mit Hilfe eines schnell wirkenden Unterbrechers, der so eingerichtet war, daſs, wenn der Hauptstrom geschlossen, der Polarisationsstrom unterbrochen war, auch bei höheren Temperaturen den ersten Punkt beobachten zu können, aber ohne Erfolg. Daher muſste bei den definitiven Versuchen über die Formel von Lorenz die erstere Methode beibehalten werden.

II. Die Chlorausbeute.

Das Prinzip, nach dem bei der Chlorbestimmung gearbeitet wurde, ist das folgende. Das Chlor wird in eine Jodkaliumlösung geleitet und das dabei frei gewordene Jod mit arseniger Säure titrimetrisch bestimmt. Für je ein Chlor wird ein Jod frei gemacht. Zu diesem Zweck mufste der Elektrolysierapparat etwas geändert werden. Die Schenkel des V-Rohres wurden doppelt so lang gewählt wie früher und beide Seiten mit doppelt durchbohrten Gummikorken verschlossen. An der Kathode ging durch die eine Öffnung des Korkes die Elektrode, durch die andere das Thermoelement. An der Anode diente die eine Bohrung für die Kohlenelektrode, die andere für die Ableitungsvorrichtung für das Chlor. Der Kathodenraum war geschlossen, weil das Chlor den Druck der Jodkaliumlösung zu überwinden hat. Dadurch, dafs die Kathodenseite geschlossen ist, wird ein Gegendruck ausgeübt, der verhindert, dafs die Schmelze im Kathodenschenkel zu sehr in die Höhe getrieben wird und dafs eventuell die Anode nicht mehr in die Flüssigkeit eintaucht.

Es stellten sich nun einige Schwierigkeiten heraus, einerseits wegen der Dichtung des Apparates, andererseits mufs das Chlor nach beendeter Elektrolyse aus dem Rohr entfernt werden, um keinen Verlust zu haben. Das Einfachste schien mir, nach der Beendigung des Versuches durch eingeblasene Luft das Chlor zu verdrängen. Ich nahm daher als Elektrode eine Dochtkohle, verstopfte die untere Öffnung und feilte ein feines Loch in die Seite der Kohle, das oberhalb des geschmolzenen Elektrolyten lag. Mit einem Gummischlauch, der über das obere Ende der Kohle geschoben wurde und der während des Versuches mit einem Schraubenquetschhahn fest verschlossen werden konnte, war es dann leicht, am Schlusse das noch im Rohr sich befindende Chlor herauszublasen. Das Chlor wurde einfach durch ein gebogenes Glasrohr in die Jodkaliumlösung eingeleitet. Diese befand sich in einer Retorte, an deren Hals eine Kugel angeblasen war. Die Retorte lag so, dafs der Bauch in die Höhe ragte und das Chlorzuleitungsrohr direkt in die Flüssigkeit hineinführte. Die Füllung bestand bei den ersten Versuchen aus einer Lösung von 10 g KJ in 100 ccm Wasser. Später, als die einzelnen Versuche nicht mehr so lange ausgedehnt wurden, kamen nur 5 g KJ zur Verwendung. Zur Analyse wurden dann 20 ccm der Jodlösung herauspipettiert und titriert und dann das erhaltene Resultat mit 5 multipliziert.

Es stellte sich heraus, dafs der Apparat nicht dicht ist, da durch die poröse Kohle hindurch Chlor weggeht. Daher mufste von einer Dochtkohle Abstand genommen werden und folgender Apparat zur Verwendung kommen.

Als Elektrode diente wieder ein massiver Kohlestab. Dieser wurde an seinem oberen Ende zuerst mit Staniol und dann mit einem blanken Kupferdraht umwickelt, dessen freies Ende dann in einer Klemmschraube befestigt wurde. Über den Draht kam nochmals eine Wickelung von Staniol, und schliefslich wurde der ganze Teil der Elektrode, der über den Kork hinausragte, mit Siegellack umgeben. Auf diese Weise konnte durch die Kohle hindurch kein Chlor mehr in die Luft gelangen. Zur Ableitung des Chlors liefs ich mir folgenden einfachen Apparat aus Glas herstellen (Fig. 9).

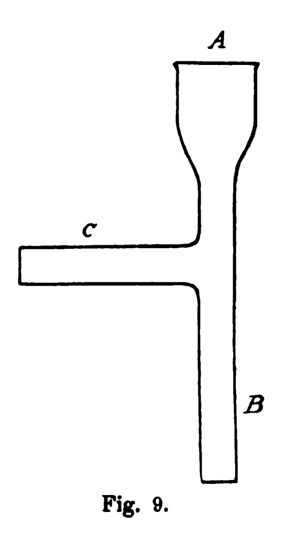


Fig. 9.

Mit *B* steckte der Apparat im Kork, bei *C* wird mit einem Stückchen Schlauch das Chlorableitungsrohr befestigt, *A* wird mit einem einfach durchbohrten Gummikork verschlossen, durch dessen Bohrung ein zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr ziemlich tief in den Anodenschenkel hineinragt. Dieses Rohr besitzt dann wieder den Schlauch mit Quetschhahn und gestattet das Halogen herauszublasen.

Nachdem die Elektrode und die Chlorableitung im Kork befestigt waren, wurde das Ganze noch gedichtet. Im Anfang kam Gips als Dichtungsmaterial zur Verwendung, der nachträglich noch mit einer Schellacklösung überstrichen wurde. Ein Nachteil ist, dafs der Gips verhältnismäfsig langsam trocknet. Deshalb wurde versucht, Siegellack zu verwenden, und zwar mit sehr gutem Erfolg. Um ein Schmelzen desselben zu verhüten und die Gummikorke vor der Hitze zu schützen, wurde um jeden Schenkel des V-Rohres unterhalb des Korkes eine kleine Kühlschlange aus dünnem Bleirohr gelegt. Auf diese Weise war es möglich, ein Schmelzen des Siegellacks und ein Verbrennen der Korke zu verhüten. Die Einrichtung funktionierte so gut, dafs beim Siedepunkte des Chlorbleis die gekühlten Teile des V-Rohres noch berührt werden konnten,

während der Siegellack noch vollständig fest war. Die definitive Einrichtung des Anodenschenkels ist in Fig. 10 veranschaulicht.

Nachdem der Apparat so hergerichtet worden war, konnte zu den Versuchen geschritten werden. Es wurde dabei wieder 540° als die niedrigste Temperatur angenommen und dann von 100 zu 100° bis zum Siedepunkt aufwärts gegangen. Jede Elektrolyse dauerte wie früher 40 Minuten. Es wurde zu gleicher Zeit die Bleiausbeute und die Chlorausbeute bestimmt und auch hie und da die

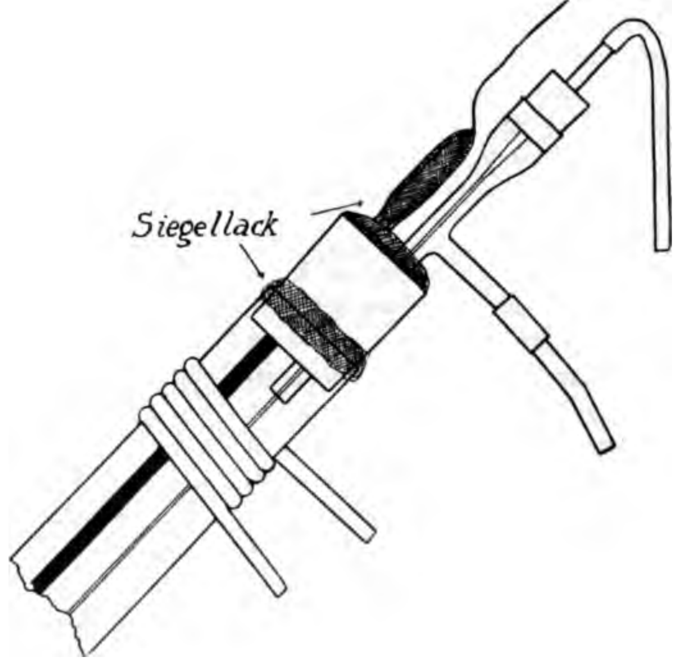


Fig. 10.

Polarisation beobachtet. Die Zahlen für die Bleiausbeute und die Chlorausbeute sollten übereinstimmen, da ja die Ausbeuteverluste zum allergröfsten Teil von einer Wiedervereinigung von Blei und Chlor herrühren. Betrachtet man folgende tabellarische Übersicht der Resultate bei den verschiedenen Temperaturen, so bemerkt man das überraschende Resultat, dafs eine ziemlich bedeutende Differenz zwischen den Zahlen für Blei und denjenigen für Chlor vorhanden ist, d. h. dafs Chlorausbeute und Bleiausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem $PbCl_2$ nicht übereinstimmen.

Temperatur	Bleiausbeute	Mittel	Chlorausbeute	Mittel	Differenz
540°	92.1 %		77.6 %		
	91.3	91.8 %	79.8	77.6 %	14.2 %
	92.0		75.4		
600	87.3		73.9		
	82.9	83.4	74.0	73.6	9.8
	83.9		72.9		
700	79.6		61.1		
	73.4	76.0	61.8	60.7	15.3
	75.0		59.3		
800	52.4		38.3		
	59.9	55.1	42.4	39.8	15.3
	53.1		38.7		
900	20.0	20.0	5.0	5.0	15.0
956 (Siedep.)	—	—	—	—	—

In dieser Tabelle stehen für die Bleiausbeute fast dieselben Zahlen, wie sie Helfenstein gefunden hat. Die Chlorausbeute ist jedoch immer geringer wie die Bleiausbeute, und zwar differiert sie von derselben um rund 15 %. Dies kann seinen Grund in folgenden Annahmen haben:

1. Es ist möglich, dafs durch das Ausblasen nicht alles Chlor aus dem Schenkel entfernt werden kann, doch sollten dann eigentlich die Einzelresultate nicht so gut übereinstimmen. Über die Gröfse eines eventuellen derartigen Fehlers kann man sich leicht durch folgende Rechnung orientieren. Um zu sehen, wieviel Kubikcentimeter Chlor bei einer bestimmten Temperatur der Verlust von 15 % entspricht, verwenden wir z. B. die Zahlen bei 700°, die 59.3 % Chlor entsprechen. Theoretisch sollten hier 0.6743 g Chlor ausgeschieden sein, was rund 213 ccm entspricht, also 100 % Chlor. Berechnet man hieraus die Anzahl der Kubikcentimeter für 15 %, so erhält man rund 32 ccm. Es ist nun nicht anzunehmen, dafs so viel Chlor durch das Ausblasen nicht mitgenommen worden wäre, da ja der Inhalt des Schenkels nicht viel gröfser ist wie 32 ccm.

2. Weiter mufs man berücksichtigen, dafs die Kohlenelektrode sich zuerst mit Chlor sättigen mufs, bevor die richtige Ausbeute erhalten werden kann. In diesem Falle ist der Chlorverlust gegenüber dem erhaltenen Blei einer Absorption durch die Kohlenelektrode zuzuschreiben.

3. Schliefslich wäre auch noch die Löslichkeit des Chlors in der Schmelze zu berücksichtigen.

Von diesen Faktoren kann man sich unabhängig machen, wenn man die Elektrolyse kontinuierlich gehen läfst und dann von Zeit

zu Zeit die Ausbeute bestimmt. Auf diese Weise fällt das Ausblasen fort, alle Luft mufs schliefslich vertrieben und die Elektrode mit Chlor gesättigt sein. Die Bleiausbeute bei den verschiedenen Temperaturen ist jetzt durch die völlige Übereinstimmung meiner Resultate mit denen von HELFENSTEIN mit solcher Sicherheit bekannt, dafs sie beim kontinuierlichen Betrieb nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht. Der Apparat bleibt derselbe wie bei den vorigen Versuchen, nur kann im Chlorableitungsrohr der Gummikork mit der Kapillare fortgelassen und durch einen massiven Stopfen ersetzt werden. Aufserdem kamen 4 Voltameterplatten und 4 Retorten zur Verwendung. Die Arbeitsweise war die folgende. Zuerst wurde 5 Minuten elektrolysiert, ohne dafs das Chlor aufgefangen wurde, damit schon ein grofser Teil der Luft verdrängt würde. Dann wurde eine halbe Minute lang der Strom unterbrochen und währenddem die erste Retorte und die erste Kupfervoltameterplatte eingeführt, sodann die Elektrolyse 15 Minuten lang gehen gelassen. Dann wurde 1 Minute unterbrochen, eine neue Voltameterplatte und eine neue Retorte eingesetzt, wieder 15 Minuten lang elektrolysiert, unterbrochen, gewechselt und so fort, bis sämtliche Platten und Retorten aufgebraucht waren. Sollte eine solche Reihe noch weiter fortgesetzt werden, so wurde einfach, bevor das Chlor aufgefangen wurde, die Elektrolyse so lange gehen gelassen, bis dieselbe Zeit verstrichen war, die zu den vorhergehenden Versuchen nötig war. Auf diese Weise wurde also unter denselben Bedingungen fortgefahren, bei denen bei den vorhergehenden Versuchen stehen geblieben worden war. Auch konnte auf solche Art der Einflufs der Zeit auf die Chlorausbeute bestimmt werden, und es ergab sich schliefslich, dafs die Chlorausbeute in der That langsam mit der Zeit anwächst und sich mehr und mehr der Bleiausbeute nähert. Auf den folgenden Tabellen sind für die verschiedenen Temperaturen die jeweiligen Ausbeuten in ihrem Verhältnis zur Zeit angegeben.

(Siehe Tabellen, S. 23 u. 24.)

Beim Siedepunkt des Chlorbleis wurde weder beim Blei noch beim Chlor eine Ausbeute erhalten. Man sieht, dafs die obenstehenden Resultate für die Chlorausbeute recht gut mit denen für das Blei gefundenen übereinstimmen. In folgender Tabelle (Fig. 11) sind die Ausbeuten bei den verschiedenen Temperaturen als Kurven eingetragen.

540°

Zeit in Minuten			Chlorausbeute	Bleiausbeute
0	Beginn der Elektrolyse			
5 20	Beginn des Versuches Ende " "	I	74.1 %	
21 36	Beginn " " Ende " "	II	85.7	
37 52	Beginn " " Ende " "	III	89.2	
53 68	Beginn " " Ende " "	IV	93.9	91.8 %
69 84	Beginn " " Ende " "	V	92.3	
85 100	Beginn " " Ende " "	VI	92.8	

600°

Zeit in Minuten			Chlorausbeute	Bleiausbeute
0	Beginn der Elektrolyse			
5 20	Beginn des Versuches Ende " "	I	64.8 %	
21 36	Beginn " " Ende " "	II	83.9	
37 52	Beginn " " Ende " "	III	83.3	
53 68	Beginn " " Ende " "	IV	82.4	83.4 %
69 84	Beginn " " Ende " "	V	84.5	

700°

Zeit in Minuten			Chlorausbeute	Bleiausbeute
0	Beginn der Elektrolyse			
5 20	Beginn des Versuches Ende " "	I	31.9 %	
21 36	Beginn " " Ende " "	II	54.9	
37 52	Beginn " " Ende " "	III	59.3	
53 68	Beginn " " Ende " "	IV	58.9	
69 84	Beginn " " Ende " "	V	64.2	
85 100	Beginn " " Ende " "	VI	68.8	
101 116	Beginn " " Ende " "	VII	69.8	76.0 %
117 132	Beginn " " Ende " "	VIII	73.6	
133 148	Beginn " " Ende " "	IX	72.0	

800°

Zeit in Minuten			Chlorausbeute	Bleiausbeute
0	Beginn der Elektrolyse			
5 20	Beginn des Versuches Ende „ „	I	21.9 %	
21 36	Beginn „ „ Ende „ „	II	32.8	
37 52	Beginn „ „ Ende „ „	III	39.2	
53 68	Beginn „ „ Ende „ „	IV	60.0	
69 84	Beginn „ „ Ende „ „	V	59.4	55.1 %
85 100	Beginn „ „ Ende „ „	VI	58.3	

900°

Zeit in Minuten			Chlorausbeute	Bleiausbeute
0	Beginn der Elektrolyse			
5 20	Beginn des Versuches Ende „ „	I	15.0 %	
21 36	Beginn „ „ Ende „ „	II	16.3	20.0 %
37 52	Beginn „ „ Ende „ „	III	14.8	

Fig. 11.

Das Resultat dieser Untersuchungen ist:

Die Ausbeute an Chlor steigt erst allmählich bis zum richtigen (d. h. der Bleiausbeute gleichen) Wert an, und zwar ist immer ungefähr eine halbe Stunde nötig, bis dieser Punkt erreicht ist. Es kann also hiernach nicht nur die im Apparat sich befindende Luft allein an dem allmählichen Ansteigen der Kurven Schuld sein, sondern es ergiebt sich aus diesen Versuchen die wichtige Thatsache, dafs der Überschufs des Chlorverlustes über den Bleiverlust zu Beginn der Chlorbleielektrolyse auf eine Absorptionserscheinung zurückzuführen ist. Hierfür spricht auch das Folgende. Bei den Kurven von 540 und 600° kam dieselbe Anode zur Verwendung. Bei der zweiten Kurve steigt aber die Ausbeute viel schneller zum richtigen Wert wie bei der ersten, es ist also jedenfalls von Einflufs, ob eine neue oder schon gebrauchte Anode zur Verwendung gelangt, d. h. ob die Anode vorher schon mit Chlor behandelt war oder nicht. Um nun zu beweisen, dafs es die Absorption des Chlors durch die Anodenkohle ist, welche den Überschufs des Chlorverlustes über den Bleiverlust bedingt, ist allerdings noch ein besonderer Einwand zu beseitigen. Wenn die Anodenkohle sich erst völlig mit Chlor sättigen mufs, bis die Chlorausbeute der Bleiausbeute gleich wird, so ist es an sich völlig erklärlich, dafs die Chlorausbeute mit der Zeitdauer der Elektrolyse steigen mufs, da ja diese Sättigungserscheinung bei der dichten Beschaffenheit der Kohle nur allmählich erfolgen wird. Hingegen ist zu bemerken, dafs infolge der hier befolgten Versuchsanordnung die Quantität des Bleiregulus an der Kathode fortwährend vermehrt wird, je länger die Elektrolyse dauert. Es könnte also der Einwand gemacht werden, dafs die verschiedenen Versuche in den aufeinander folgenden Zeiten deshalb nicht unter einander vergleichbar sind, weil jeder folgende auch einer anderen Bleiquantität an der Kathode entspricht, welche vielleicht eine Vergröfserung des Diffusionsvorganges des metallischen Bleies durch die Schmelze zur Anode bewirkt. Um diesen Einwand zu beseitigen, wurde der Einflufs der vorhandenen Bleimenge studiert. In den geschmolzenen Elektrolyten wurde eine so grofse Menge vorher elektrolytisch abgeschiedenes Blei eingegeben, dafs ihre Vermehrung durch weitere Elektrolyse nicht in Betracht kommt, und dann der Versuch bei 600° unter denselben Bedingungen wie früher ausgeführt. Die benutzte Anode war schon mehrere Male gebraucht worden, die Ausbeute sollte also schnell ansteigen. Dies ist auch thatsächlich der Fall, wenn man die nachfolgende Tabelle

und das Kurvenbild Fig. 12 betrachtet. Zum Vergleich ist in letzterem die früher erhaltene Kurve gestrichelt eingezeichnet.

Bestimmung der Chlorausbeute mit Bleizusatz.

600°

Zeit in Minuten			Chlorausbeute
0	Beginn der Elektrolyse		
5 20	Beginn des Versuches Ende " "	I	51.6 %
21 36	Beginn " " Ende " "	II	76.5
37 52	Beginn " " Ende " "	III	80.0
53 68	Beginn " " Ende " "	IV	77.9

Fig. 12.

Die Ausbeute steigt nicht sofort auf den richtigen Wert, sie ist im Gegenteil etwas geringer wie vorhin, doch läuft die Kurve mit der damals erhaltenen parallel. Die Differenz mit der früher erhaltenen Ausbeute rührt jedenfalls daher, daſs bei diesem Versuch von Anfang an mehr Blei sich in Lösung befindet, also auch mehr Chlor zur Verbindung von Blei und Chlor zu Chlorblei verbraucht wird. Im übrigen ist aber der Bleizusatz ohne erheblichen Einfluſs auf den Gang der Chlorausbeute mit der Zeit.

Nachdem auf solche Weise dargethan ist, daſs das Ansteigen der Chlorausbeute mit der Zeit jedenfalls nicht davon beeinfluſst wird, daſs zufälligerweise bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen die kathodische Bleiquantität ansteigt, war zunächst zu untersuchen, wie die Ausbeute sich verhält, wenn man vorher den Apparat mit

Chlor füllt, um hierdurch den Einwand zu beseitigen, daſs die Verdrängung der in dem Apparate vorher vorhandenen Luft so langsam vor sich ginge, daſs die Beobachtung des Steigens der Chlorausbeute mit der Zeit auf diesen Versuchsfehler zurückzuführen wäre. Zu diesem Zwecke wurde wieder die Kapillare in das Chlorableitungsrohr befestigt und mittels eines Gummischlauches mit dem Chlorentwickelungsapparat verbunden. Dieser bestand aus einem gewöhnlichen V-Rohr wie bei allen vorhergehenden Versuchen und war mit Chlorblei gefüllt. Auf diese Weise erhielt ich ein sehr reines Chlor. Das Einleiten wurde während einer Viertelstunde fortgesetzt, dann wurde auſserdem noch 5 Minuten lang elektrolysiert, ohne daſs das Chlor aufgefangen wurde. Als Anode kam wieder ein neuer Kohlestab zur Verwendung. Jedenfalls war bei dieser Versuchsanordnung der weitaus gröſste Teil der Luft aus dem Rohre verdrängt worden. In folgender Tabelle und der Kurventafel Fig. 13 sind die Resultate angegeben.

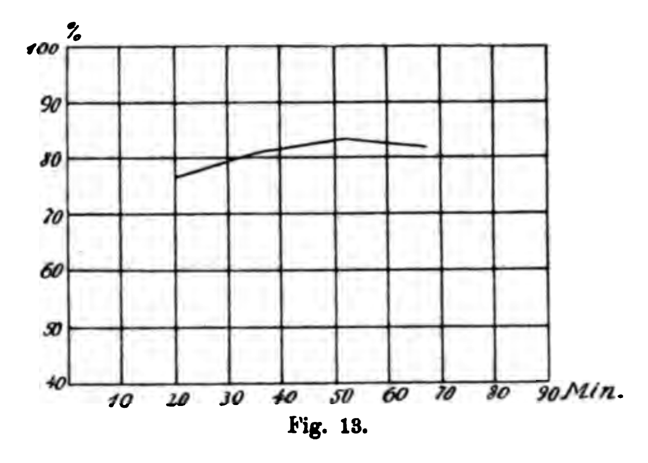


Fig. 13.

Mit Chlor gefüllter Apparat.

600°

Zeit in Minuten			Chlorausbeute
0	Beginn der Elektrolyse		
5 20	Beginn des Versuches Ende " "	I	77.4 %
21 36	Beginn " " Ende " "	II	80.9
37 52	Beginn " " Ende " "	III	83.8
53 68	Beginn " " Ende " "	IV	82.1

Auch hier ist nicht sofort die richtige Ausbeute erreicht, sie steigt vielmehr im Laufe der fortdauernden Elektrolyse ebenfalls langsam an, trotzdem der Apparat vorher mit Chlor genügend gefüllt war.

Aus dem bisher Dargelegten ist zu entnehmen, daſs für die Erklärung der Thatsache, daſs die Chlorausbeute bei fortdauernder Elektrolyse mit der Zeit zunimmt, nur die einzige Annahme übrig bleibt, daſs es sich hier um Absorptionserscheinungen handelt, welche durch allmähliche Sättigung nach und nach verschwinden. Man könnte hier zunächst die Annahme machen, daſs der Elektrolyt, bezw. der anodische Schenkel sich mit Chlor sättigen muſs, daher würde anfangs weniger Chlor entweichen, als in den späteren Stadien der Elektrolyse. Hiergegen sprechen jedoch eine Reihe von Gründen. Zunächst würde zu dieser Annahme erforderlich sein, die weitere, daſs die Absorptionsfähigkeit der geschmolzenen Salze für das Halogen eine sehr erhebliche sein müſste. Nun hat aber schon Helfenstein ausführlich dargelegt, daſs das nicht der Fall sein kann. Er zeigte, daſs die „Einkapselung" der Kathode die Stromausbeute in viel erheblicherem Maſse erhöht, als die Einkapselung der Anode. Daraus zog er bereits den Schluſs, daſs die „Metalldiffusion" in viel höherem Grade stattfindet als die „Halogendiffusion". Auſserdem würde aber, selbst eine erhebliche Löslichkeit von Chlor in Chlorblei vorausgesetzt, die Erscheinung des Steigens der Chlorausbeute mit der Zeit bei den vorstehenden Versuchen gar nicht völlig erklärt werden können. In denselben ist ja stets Blei in solchem Überschuſs vorhanden gewesen, daſs alles gelöste Chlor, soweit es sich überhaupt mit dem „Bleinebel" wieder vereinigen kann, jedenfalls bei allen Versuchen in gleicher und genügender Weise aufgezehrt wird. Allerdings könnte immerhin angenommen werden, daſs sich etwa in der Mitte des Rohres, dort, wo Anodenraum und Kathodenraum zusammenstoſsen, die Wiedervereinigung von Chlor und Blei vollzieht, und es müſsten also immerhin dorthin neue Quantitäten von Chlor hinübergedrückt werden, wozu die Aufrechterhaltung eines Diffusionsgefälles nötig ist, das mit einer sich erst allmählich einstellenden Übersättigung des anodischen Elektrolyten in der Umgebung der Anode Hand in Hand gehen könnte. Aber auch diese Annahme ist unhaltbar, vielmehr sprechen alle Erfahrungen dafür, daſs die Wiedervereinigung von Bleinebel und Chlor hauptsächlich unter dem Einfluſs der Kontaktwirkung der anodischen Kohle an dieser selbst sich vollzieht. Alle

Untersuchungen über Depolarisationserscheinungen an geschmolzenen Salzen sprechen deutlich hierfür, und aufserdem ist nicht wohl einzusehen, weshalb die Chlorausbeute hierbei unter derjenigen der Bleiausbeute bleiben sollte, wie dies thatsächlich der Fall ist.

Nur die einzige Annahme bleibt nach alledem übrig, dafs nämlich der Kohlenstift selbst das Absorptionsmittel des freiwerdenden Chlors darstellt, und in der That sprechen alle Beobachtungen hierfür.

Erstens kann man beobachten, wie bei länger anhaltender Elektrolyse der Kohlenstift bis an seine obere Fassung hinauf völlig von Chlor durchtränkt wird, so dafs, wenn diese Fassung in freier Luft sich befindet, hierdurch sogar Chlorverluste auftreten können, indem das Gas vom Kohlenstift nunmehr an die Luft diffundiert und sich durch seinen Geruch kundgiebt. Entfernte man nach einem Versuche den Siegellacküberzug und die Drahtwickelung vom oberen Ende der Anode, so sah man deutlich, dafs das Staniol vom Chlor angegriffen worden war, ja, es entwickelten sich sogar Dämpfe von $SnCl_4$. Das Chlor war also in der Kohle in die Höhe gestiegen.

Dafs die Sättigung der Kohlenelektrode mit Chlor eine Rolle bei der Stromausbeute spielt, geht schon aus den bisherigen Versuchen hervor, in denen wiederholt erwähnt ist, dafs man gleiche Stromausbeutekurven niemals durch Wiederholung des Versuches mit einer kurz vorher gebrauchten Anode erhalten kann, in solchem Falle ist vielmehr stets die anfängliche Stromausbeute gröfser wie im ersten Versuche, weil die Kohle von vornherein bereits stärker mit Chlor beladen ist, als im ersten Falle.

Im folgenden ist nun über diesen Punkt noch eine besondere Versuchsserie durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde im Anschlufs an den früheren Versuch bei 600°, welcher mit einer gebrauchten Elektrode durchgeführt war, ein analoger Versuch mit einer neuen Elektrode ausgeführt. Die Resultate sind die folgenden.

Einflufs einer neuen Anode auf die Chlorausbeute.

600°

Zeit in Minuten			Chlorausbeute
0	Beginn der Elektrolyse		
5	Beginn des Versuches	I	63.1 %
20	Ende „ „		
21	Beginn „ „	II	76.8
36	Ende „ „		
37	Beginn „ „	III	82.6
52	Ende „ „		
53	Beginn „ „	IV	84.4
68	Ende „ „		

Die Kurve dieser Resultate gestaltet sich folgendermaſsen (Fig. 14). (Die gestrichelte Kurve ist die früher mit einer gebrauchten Anode erhaltene.)

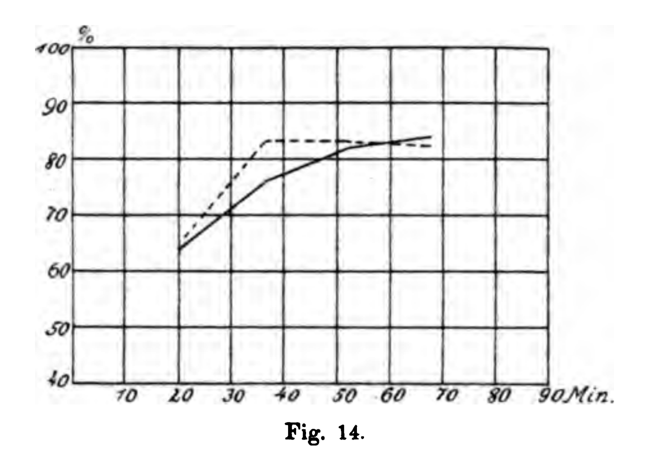


Fig. 14.

Bei diesem Versuche steigt die Ausbeute nicht plötzlich, sondern ganz allmählich zu dem „richtigen“ Werte an.

Hierdurch ist vollkommen sicher gestellt, daſs eine neue Elektrode gleichsam ganz allmählich erst vom Chlorgase „formiert“ wird und sich mit Chlor sättigt. Lassen wir diese Elektrode kürzere Zeit liegen, so verliert sie einen Teil ihres Chlorgehaltes. Verwendet man sie nun abermals zu einem Stromausbeuteversuch, so wird sie ebenfalls einen Sättigungsprozeſs durchzumachen haben, der aber, wie die gestrichelte Kurve zeigt, viel rascher verläuft, so daſs die dem Blei analoge Stromausbeute an Chlor schneller und plötzlicher als das erste Mal erreicht wird.

Mithin ist der Überschuſs des Chlorverlustes über den Bleiverlust bei der Elektrolyse von Chlorblei, der sich in den Anfangsstadien hierbei ausbildet, anzusehen als dadurch bedingt, daſs die Kohlenanode groſse Mengen von Chlor bis zu ihrer Sättigung mit diesem Gase absorbiert und diese den Messungen der Ausbeute entzogen werden. Die dem Blei entsprechende Ausbeute wird erst erreicht, wenn die Anode mit Chlor gesättigt ist. Der ganze Vorgang ist also so aufzufassen, daſs bei Anwendung einer neuen Anode von dem ausgeschiedenen Chlor ein Teil vom „Bleinebel“ verzehrt wird, nämlich der der Bleiausbeute äquivalente, ein weiterer

Teil wird von der Kohlenanode bis zu deren Sättigung absorbiert, und erst der Rest entweicht gasförmig. Ist die Absorption beendet, dann ist die Bleiausbeute der Chlorausbeute gleich, beide sind natürlich vom FARADAY'schen Gesetz in gleicher Weise abweichend.

III. Quantitative Elektrolyse.

Sind im Vorstehenden die Chlorausbeuteverluste bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei festgelegt und aufgeklärt, so ist hiermit allerdings noch nicht bewiesen, dafs das FARADAY'sche Gesetz hier wirklich gilt, ebensowenig, wie dies in der Arbeit von HELTENSTEIN der Fall war, nachdem er die Metallverluste aufgeklärt hatte. Es handelte sich nun darum, festzustellen, ob man beim Chlor bei richtig gewählter Versuchsanordnung, wenn also alle obigen Fehlerquellen beseitigt sind, überhaupt zu 100 % Ausbeute gelangen kann. HELFENSTEIN erreichte diese Ausbeute, indem er den Anoden- und Kathodenraum vollständig voneinander trennte. Er kapselte zu diesem Zwecke beide Elektroden ein, wodurch eine Diffusion vermieden wurde. Für die vorliegenden Versuche wurde derselbe Apparat angenommen, d. h. jede Elektrode steckte in einem unten zugeschmolzenen Glasrohr, das ungefähr in einer Höhe von 4 cm vom Boden ein kleines Loch besafs, durch welches der Zusammenhang von Anode und Kathode hergestellt wurde. Da HELFENSTEIN eine genaue Beschreibung dieser Vorrichtung gegeben hat, so kann ich hier von solcher Abstand nehmen und verweise auf die Originalabhandlung HELFENSTEIN's.[1] Das V-Rohr hatte lange Schenkel, wie bei den vorigen Versuchen, war aber dicker. Sein Durchmesser betrug 25 mm. Die Kapselröhren konnten vollständig im V-Rohr verborgen werden, weil ja beide Schenkel durch Gummikorke geschlossen werden mufsten. Das Auffangen des Chlors geschah genau so wie früher. Die Temperatur wurde niedrig gehalten, immer bei ungefähr 540°. Es kamen mehrere Versuchsreihen zur Ausführung, bei denen jedesmal eine kleine Abänderung angebracht wurde.

(Siehe Tabelle, S. 32.)

Wenn auch die Stromausbeute von Anfang an steigt, kommt man auf diese Weise, wie ersichtlich, nicht zu dem gewünschten

[1] *Z. anorg. Chem.* 23, 255.

I. Versuchsreihe.

Beide Elektroden eingekapselt. J = 1 Amp., T = 540°.
Vor dem Auffangen des Chlors 10 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute
0	Beginn der Elektrolyse		
10 25	Beginn des Versuches Ende „ „	I	82.6 %
26 41	Beginn „ „ Ende „ „	II	85.7
42 57	Beginn „ „ Ende „ „	III	94.0
58 73	Beginn „ „ Ende „ „	IV	95.1
74 89	Beginn „ „ Ende „ „	V	93.5
90 105	Beginn „ „ Ende „ „	VI	94.2
106 121	Beginn „ „ Ende „ „	VII	94.1
122 137	Beginn „ „ Ende „ „	VIII	94.7

Resultate. Dies dürfte in diesem Falle seine Ursache darin haben, daſs nicht alle Luft aus dem Apparat verdrängt war, da wegen der vielen Röhren das Chlor nur schwer überall hin gelangen kann. Auch konnte der Apparat nicht gut vorher mit Chlor gefüllt werden, weil eben durch die Kapselröhrchen der Raum des Schenkels in verschiedene Abteilungen geteilt wird. Eigentümlich ist die verschiedene Färbung des erstarrten Chlorbleis nach der Elektrolyse. Das Material der Anode ist fleischfarben, ungefähr wie $MnSO_4$, das der Kathode oliv und der übrige Elektrolyt mehr braun gefärbt.

Helfenstein hat nun gefunden, daſs bei der Einkapselung der Kathode allein die Ausbeute an Metall schon fast quantitativ ist. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde daher im Anschluſs daran versucht, nur die Kathode einzukapseln, weil bei dieser Versuchsanordnung, wie oben gezeigt, die Luft vollständig verdrängt werden kann.

(S. Tabelle, S. 33.)

Die Ausbeute ist bei dieser Versuchsreihe etwas gestiegen. Der theoretische Wert ist aber noch nicht mit Sicherheit erreicht, denn das Resultat des dritten Versuches ist wohl zufällig, da die anderen nie wieder diesen Wert erreichten. Ich vermute, daſs der noch bleibende Verlust an Chlor von der Löslichkeit des Chlors in der Schmelze herrührt, welche bei dieser Versuchsanordnung ein im

II. Versuchsreihe.

Kathode eingekapselt. J = 1 Amp., T = 540°.
Vor dem Auffangen 15 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute
0	Beginn der Elektrolyse		
15 30	Beginn des Versuches Ende " "	I	90.5 %
31 46	Beginn " " Ende " "	II	95.2
47 62	Beginn " " Ende " "	III	100.1
63 78	Beginn " " Ende " "	IV	95.9
79 94	Beginn " " Ende " "	V	96.1
95 110	Beginn " " Ende " "	VI	95.3
111 126	Beginn " " Ende " "	VII	97.0
127 142	Beginn " " Ende " "	VIII	96.6

Verhältnis zur abgeschiedenen Chlormenge gröſseres Volum darstellt. Es wurde daher in der folgenden Versuchsreihe die Anode auch wieder eingekapselt, jedoch mit der Abänderung, daſs die Kapselröhren nur so lang waren, daſs sie gerade über die Flüssigkeit herausragten. Die Luft konnte auf diese Weise gut verdrängt werden, auſserdem ist die Löslichkeit des Chlors vermindert, da ihm jetzt nur eine kleinere Menge $PbCl_2$ zur Verfügung steht.

III. Versuchsreihe.

Beide Elektroden eingekapselt, die Anode mit kurzen Röhrchen.
J = 1 Amp., T = 540°.
Vor dem Auffangen 15 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute
0	Beginn der Elektrolyse		
15 30	Beginn des Versuches Ende " "	I	93.8 %
31 46	Beginn " " Ende " "	II	96.4
47 62	Beginn " " Ende " "	III	96.2

Auch in dieser Versuchsreihe ist die theoretische Ausbeute nicht erreicht. Bei einer vierten Versuchsreihe kam nun als elektrolytischer Trog ein V-Rohr von gewöhnlichem Durchmesser mit

langen Schenkeln zur Verwendung. Auf diese Weise ist weniger geschmolzene Masse vorhanden, es kann sich infolgedessen auch weniger Chlor lösen. Nur die Kathode wurde eingekapselt. Im übrigen wurde bei den letzten beiden Versuchen der folgenden Reihe der ganze Inhalt der Retorten auf einmal titriert, wodurch eine gröſsere Genauigkeit erzielt werden kann.

IV. Versuchsreihe.

Enges Rohr, Kathode eingekapselt. J = 1 Amp., T = 540°.
Vor dem Auffangen 15 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute
0	Beginn der Elcktrolyse		
15 30	Beginn des Versuches Ende „ „	I	91.8 %
31 46	Beginn „ „ Ende „ „	II	94.5
47 62	Beginn „ „ Ende „ „	III	96.3
63 78	Beginn „ „ Ende „ „	IV	95.8

Hier wurde über Mittag unterbrochen, dann wieder vor dem Auffangen 10 Minuten lang elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Stromausbeute
0	Beginn der Elektrolyse		
10 25	Beginn des Versuches Ende „ „	V	98.2 %
26 41	Beginn „ „ Ende „ „	VI	99.3
42 57	Beginn „ „ Ende „ „	VII	99.1

Bei den letzten Versuchen ist endlich die richtige Ausbeute erreicht. Der Fehlbetrag an 100 % dürfte wohl an der Löslichkeit des Chlors in der Schmelze und an Versuchsfehlern liegen. Jedenfalls ist durch die vorliegenden Versuche das Faraday'sche Gesetz aufs neue und für die Anode bei einem geschmolzenen Salze zum ersten Male bestätigt.

Während sämtlicher Versuchsreihen wurde auch die Polarisation beobachtet. Bei der ersten Reihe stand nach Beendigung der Versuche das Galvanometer eine Stunde lang fest auf 1.202 Volt. Der Apparat muſste dann aus einander genommen werden, deshalb konnte nicht festgestellt werden, ob der Ausschlag noch länger

konstant geblieben wäre. Bei der zweiten Reihe entsprach die Polarisation ebenfalls 1.2 Volt, doch zeigte sich hier eine Eigentümlichkeit. Die Schmelze im Kathodenschenkel erstarrte teilweise, wobei das Galvanometer einen langsam steigenden Ausschlag zeigte, um schliefslich drei Stunden lang auf 1.343 Volt stehen zu bleiben. Etwas Ähnliches war bei der vierten Reihe. Hier war der Kathodenraum beinahe vollständig erstarrt und das Galvanometer zeigte 1.402 Volt. Die Dauer des Ausschlages wurde nicht genau beobachtet, doch währte er über eine Stunde. Es sei noch bemerkt, dafs die angegebenen Zeiten sich nur auf die Beobachtung beziehen, dafs also nicht gewartet wurde, bis der Ausschlag zurückging.

IV. Prüfung der Formel von Lorenz.

Wie schon oben angegeben, hat Lorenz die Stromausbeute in Beziehung zur Polarisation gebracht. Eine ausführliche Prüfung dieser Beziehung kann aber erst erfolgen, nachdem bekannt ist, wie sich die Ausbeute an der Anode verhält. Da durch die vorliegende Arbeit nun festgestellt ist, dafs sich diese nach einer gewissen Zeit gerade so verhält, wie diejenige an der Kathode, so konnte jetzt zur Prüfung der Formel von Lorenz übergegangen werden. Die Stromausbeuten der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei bei verschiedenen Temperaturen sind nunmehr mit Sicherheit bekannt, es bleibt demnach nur noch übrig, die genau zu diesen gehörenden Polarisationen zu bestimmen. Bei der Ablesung des Galvanometers wurde derjenige Punkt als der geltende angesehen, bei dem das Galvanometer zuerst für einige Zeit stehen blieb. Bei den niederen Temperaturen war eine Beobachtung meist während mehrerer Sekunden möglich. Die Messungen wurden zum Teil während der Chlorbestimmung angestellt, teils fanden sie bei einem besonders für diesen Zweck angestellten Versuch statt. Die Übereinstimmung der Resultate ist nicht gut. Auch kann man bei einigen Temperaturen zwei sehr hoch gelegene Punkte ablesen. Bei 700° z. B. stand das Galvanometer zuerst einige Zeit bei 1.09 Volt im Mittel, um dann bei 1.03 Volt abermals konstant zu bleiben. Je nachdem man die eine oder die andere Zahl zur Berechnung benutzt, bekommt man eine verschiedene berechnete Ausbeute. In der folgenden Tabelle sind alle erhaltenen Werte eingetragen, und zwar ist für ε' jedesmal der Mittelwert aus einer grofsen Reihe von Beobachtungen gesetzt.

t	ε	$\varepsilon'_{(a)}$	$\varepsilon'_{(b)}$	ber. Ausbeute (a)	ber. Ausbeute (b)	gef. Ausbeute
540°	1.2620	1.1817	—	93.6 %	—	91.8 %
		1.2235	—	96.9	—	
600	1.2274	1.150	—	93.6	—	83.4
		1.180	1.08	96.1	87.9 %	
700	1.1682	1.092	1.080	93.4	88.2	76.0
800	1.1101	0.959	—	86.4	—	55.1

In dieser Tabelle bedeutet ε den nicht depolarisierten Wert, ε' den depolarisierten Wert und zwar entspricht $\varepsilon'_{(a)}$ dem ersten hohen Punkt, $\varepsilon'_{(b)}$ dem zweiten hohen Punkt, wenn ein solcher beobachtet werden konnte. Der erste Wert für ε' bei einer Temperatur wurde im offenen Rohr, der zweite im geschlossenen Rohr gefunden. Die berechneten Ausbeuten a und b beziehen sich auf diese beiden Punkte.

Vergleicht man hier die gefundenen Werte mit den berechneten, so findet man, daſs nur bei den niedrigen Temperaturen eine Übereinstimmung herrscht. Je höher die Temperatur, desto mehr weichen die Werte von einander ab. Auſserdem kann man bemerken, daſs die Werte für die Polarisation, die im geschlossenen Rohr gemessen wurden, etwas höher sind, wie die im offenen Rohr gefundenen.

Auſserdem scheint die Polarisation unabhängig zu sein von der Stromstärke, wie schon Czepinski gefunden hat. Einige Versuche bei 540° wurden nämlich bei 2 Amp. ausgeführt, in der Absicht, den hohen Punkt für längere Zeit konstant zu halten. Die dabei gefundenen Polarisationen stimmen gut mit den bei 1 Amp. gefundenen überein und auſserdem mit den von Czepinski gefundenen der mit ungefähr 3 Amp. arbeitete. Die Stromausbeute ist aber in hohem Maſse von der Stromstärke abhängig.

Im folgenden gebe ich eine Tabelle, wie sie R. Lorenz für die Ausbeute von Chlorblei berechnet hat.[1] Es wurden in derselben noch die Bleiausbeuten hinzugefügt, wie sie Helfenstein bei verschiedenen Stromdichten gefunden hat. Allerdings arbeitete er bei 506° als niedrigster Temperatur. Da jedoch im Anfang die Ausbeutekurve nur sehr langsam fällt, so können seine Werte schon vergleichsweise angenommen werden. Ähnliches gilt für die letzten Zahlen der Tabelle. Die Temperaturdifferenz von 14° macht nur

[1] *Z. anorg. Chem.* 23, 107.

ε′ (Czepinsky)	ε′ (Auerbach)	ε	α ber. Lorenz %	α ber. Auerbach %	α gef. 0.5 Amp. %	1 Amp. %	2 Amp. %	3 Amp. %
1.2390	—	1.2818	96.7	—	—	—	—	—
—	1.2235	1.2620	—	96.9	87.6	92.1	96.3	97.3
1.1745	1.180	1.2274	95.7	96.1	80.0	87.6	92.3	96.4
1.1020	1.092	1.1682	94.3	93.4	66.7	76.6	87.6	92.0
1.0219	—	1.1209	91.2	—	—	—	—	—
—	0.959	1.1101	—	86.4	42.4	54.9	65.9	72.6

wenige Prozente aus. Neben den von Lorenz berechneten Werten sind aufserdem noch die von mir berechneten angegeben.

Aus diesen Zahlen ersieht man deutlich, dafs die von R. Lorenz berechneten Ausbeutezahlen mit den meinigen sehr gut übereinstimmen. Ferner ist die Übereinstimmung der Werte von ε′ mit den von Czepinsky gefundenen eine gute, obgleich er bei 3 Amp. arbeitete. Die Polarisation scheint in der That nicht abhängig von der Stromstärke zu sein.

Die berechnete Ausbeute stimmt, wie man sieht, nur bei den niedrigen Temperaturen mit der thatsächlich gefundenen überein. Nur die bei 3 Amp. erhaltenen Bleiausbeuten zeigen auch bei höherer Temperatur eine Übereinstimmung. Die Formel von Lorenz ist demnach in ihrer einfachen Form nicht ohne weiteres gültig.

Nun mufs man aber bedenken, dafs während der Elektrolyse die Ausbeute und jedenfalls auch die Polarisation nicht in jedem Augenblick gleich grofs sein wird. Man sieht nämlich bei der Elektrolyse, wie von dem geschmolzenen Bleiregulus dunkle Wolken aufsteigen, die in der Schmelze herumwirbeln und gelegentlich auch zur Anode gelangen. Dort treffen diese Bleiwolken dann mit dem Chlor zusammen unter Bildung von Chlorblei, wobei die dunkle Farbe verschwindet. Dies geschieht nun aber nicht regelmäfsig, sondern stofsweise. Es ist klar, dafs in dem Augenblick, wo eine Bleiwolke zur Anode gelangt, sowohl die Ausbeute als auch die Polarisation sinken mufs. Um daher vergleichbare Werte zu bekommen, müfste man daher zu jedem Zeitpunkt die Stromausbeute bestimmen und gleichzeitig die Polarisationen messen. Bei der Ausbeute ist dies nicht gut möglich, bei der Polarisation dagegen wurde, nachdem, wie oben gesagt, die Methode mittels des schnellwirkenden Unterbrechers hier im Stiche läfst, versucht, dies auf folgende Weise zu bewerkstelligen.

Der Widerstand vor dem Galvanometer wurde vergröfsert und dieses dann so geschaltet, dafs während der Elektrolyse die Klemmen-

spannung des Troges gemessen werden konnte. Da während der Elektrolyse die Stromstärke und der Widerstand sich nicht ändern (konstante Temperatur vorausgesetzt), so müſste das Galvanometer konstant auf einem Punkt stehen bleiben. Ändert sich dagegen die Polarisation, so muſs sich dies an einem Schwanken des Galvanometers bemerkbar machen.

Die folgenden Versuche wurden daher nach folgender Überlegung durchgeführt. In der Formel $E - \varepsilon = JW$ ist JW konstant, so lange die Temperatur sich nicht ändert. Differentiiert man diese Gleichung, so ist $dE = d\varepsilon$, mithin werden die Schwankungen des Galvanometers, an welchem die Klemmenspannung beobachtet wird, ausschlieſslich von den Schwankungen der Polarisation herrühren. In der That zeigte sich nun, daſs der Wert kein konstanter ist. Jede halbe Minute wurde der Ausschlag abgelesen. Hier sank nun bei den ersten paar Ablesungen der Wert für E ziemlich schnell, um dann um einen Punkt herumzuschwanken.

Es handelte sich nun darum, aus den so erhaltenen Kurven der E nach der Zeit den Mittelwert der während der ganzen Zeit herrschenden Polarisation ε' auszuwerten. Denkt man sich die E in ein Koordinatensystem eingezeichnet, in welchem die Zeit als Abszissen, die Werte von E als Ordinaten eingetragen sind, dann wird in diesem Koordinatensystem unterhalb der E-Kurve eine dieser vollkommen parallele Kurve für ε' einzuzeichnen sein, deren absolute Lage jedoch durch die vorliegende Methode nicht bestimmbar ist. Zur Berechnung von ε' Mittel wurde folgendermaſsen verfahren. Der Flächeninhalt der E-Kurve ist $\int E\,dt$, mithin ist E Mittel, da die Gasamtzeit bekannt ist, $\frac{1}{t}\int E\,dt$. Es ist:

$$\int E\,dt = E_1\,dt_1 + E_2\,dt_2 + E_3\,dt_3 + \ldots$$

oder:

$$= E_1\,(t_2 - t_1) + E_2\,(t_3 - t_2) + \ldots .$$

In dem vorliegenden Versuche sind die Ablesungen durchwegs nach je einer halben Minute gemacht, daher ist $dt_1 = dt_2 = dt_3 \ldots$ und also:

$$\int E\,dt = (E_1 + E_2 + E_3 + \ldots)\,dt .$$

Nach dieser Formel wurde E Mittel durch Division mit t berechnet. Um hieraus ε' Mittel zu erhalten, hat man zu berücksichtigen, daſs in dem Koordinatensystem dieses einer der so ge-

fundenen parallelen geraden Linie entsprechen wird, deren Lage ebenso wenig wie die der ε'-Kurve fixiert ist. Zu ihrer Fixierung ist es notwendig, eine Annahme zu machen. Dies geschieht am besten, indem man die Anfangspolarisation hypothetisch annimmt. Dieselbe kann als obere Grenze nicht höher sein als der nicht depolarisierte normale Polarisationswert des $PbCl_2$ bei der betreffenden Temperatur. Jedoch ist es unwahrscheinlich, daſs dieser Wert erreicht wird, und es kann hierzu auch zweckmäſsig einer der gemessenen depolarisierten Werte angenommen werden, vielleicht der höchste, oder aber auch in Rücksicht darauf, daſs die Polarisation sich wahrscheinlich zunächst nicht vollkommen ausbildet, ein etwas niedrigerer Wert. Da jedoch durch die letztere Annahme eine sehr groſse Willkürlichkeit in der Rechnung eingeführt würde, so sind bei der folgenden Rechnung als die oberste und die unterste Grenze der normale und der höchste depolarisierte Wert angenommen worden. Bezeichnen wir diese mit ε und ε' und tragen dieselben in unser Koordinatensystem ein, so ergiebt sich für ε Mittel folgende Formel:

$$\varepsilon' \text{ Mittel} = E \text{ Mittel} - E + \varepsilon, \text{ bezw.}$$
$$= E \text{ Mittel} - E + \varepsilon'.$$

Hiernach wurde ε' Mittel berechnet, und die mittlere Stromausbeute ergiebt sich dann nach der Formel:

$$100 . \frac{\varepsilon' \text{ Mittel}}{\varepsilon} = \alpha .$$

Ich führe im folgenden als Beispiel eine derartige Beobachtungsserie bei 700° an. (Die Zahlen bedeuten die Werte von E, wie sie nach je einer halben Minute beobachtet wurden.)

4.857	4.763	4.742	4.752
4.836	4.763	4.742	4.752
4.825	4.763	4.752	4.752
4.815	4.763	4.752	4.773
4.804	4.752	4.752	4.773
4.794	4.752	4.752	4.773
4.794	4.752	4.752	4.773
4.784	4.752	4.752	4.763
4.784	4.752	4.752	4.763
4.784	4.752	4.752	4.763

Hieraus ergiebt sich:

$$E \text{ Mittel} = 4.769,$$

$$\varepsilon \text{ Mittel} = 1.080 \text{ bezw. } 1.014,$$

$$\text{Stromausbeute} = 92.4\,\% \text{ bezw. } 86.8\,\%,$$

je nachdem für ε der nicht depolarisierte oder der höchste depolarisierte Wert genommen wurde.

Ein zweiter Versuch bei derselben Temperatur ergab:

$$E \text{ Mittel} = 5.024,$$

$$\varepsilon \text{ Mittel} = 1.082 \text{ bezw. } 1.016,$$

$$\text{Stromausbeute} = 92.6\,\% \text{ bezw. } 86.9\,\%.$$

Die beiden Versuche stehen unter einander in guter Übereinstimmung. Die so erhaltenen Werte für die Stromausbeute stimmen in der Gröfsenordnung mit den bei 700° erhaltenen Stromausbeuten überein.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchungen über die Formel von Lorenz läfst sich dahin zusammenfassen, dafs dieselben nicht als ein vollgültiger Beweis für die Richtigkeit desselben angesehen werden können, jedoch scheint dasselbe, insbesondere wenn man die bei der Prüfung auftretenden Versuchsschwierigkeiten und die Gröfsenordnung der Versuchsfehler in Rücksicht zieht, in grofsen Zügen sich zu bewähren. Zu einer weiteren Bestätigung müfsten noch weitere Versuche ausgeführt werden, welche nicht in dem Rahmen der vorliegenden Arbeit liegen.

V. Elektrolyse eines Gemisches von Chlorblei und Bleioxyd.

Für viele bei der Elektrolyse von Chlorblei in Betracht kommende Erscheinungen ist es wichtig zu wissen, welchen Einflufs eine eventuelle Beimengung von Bleioxyd zum Elektrolyten hat. Dies wurde daher in Folgendem untersucht. Insbesondere war zu entscheiden, ob die Ausbeute an Blei hierbei steigt oder sinkt.

Für den vorliegenden Versuch wurde ein Gemenge von Bleichlorid und Bleioxyd verwendet. Das Bleioxyd löst sich in beträchtlicher Menge in geschmolzenem Chlorblei unter Bildung einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, die das Glas stark angreift. Für die Versuche kam ein Gemenge von 75 % Bleichlorid und 25 % Blei-

oxyd zur Verwendung. Der elektrolytische Trog war das gewöhnliche V-Rohr. Es wurden zwei Versuche angestellt, der eine bei 540°, der andere bei 600°. Die Resultate sind die folgenden:

Temperatur	Stromausbeute	
540°	90.9 %	J = 1 Amp.
600	91.8	

Eigentümlich ist, dafs während der Elektrolyse keine Chlorentwickelung beobachtet wurde. Die Kohle an der Anode war sehr stark angegriffen. Das entweichende Gas war jedenfalls CO_2, denn auch Sauerstoff war jedenfalls nur sehr wenig vorhanden, da ein glimmender Span sich nicht mehr in dem entweichenden Gas entzündete. Die Bleireguli waren sehr schlecht zu reinigen, da die Schmelze aufserordentlich fest haftete und auch durch Kochen nicht vollständig entfernt werden konnte. Nach dem Erstarren zeigte die Schmelze eine graue Farbe, die wahrscheinlich von eingeschlossenen Kohleteilchen herrührte.

Aus dem vorliegenden Versuch ist zu ersehen, dafs die Stromausbeute an der Kathode nicht beeinflufst wird, an der Anode hingegen in Bezug auf das Chlor ganz wesentlich. Es steht diese Beobachtung in engem Zusammenhang mit den bekannten Erscheinungen bei der Elektrolyse von nicht vollständig entwässertem Chlorzink, welche von Lorenz und Schultze beschrieben worden sind, und auch hier zeigt sich die Thatsache, dafs, während in sauerstofffreien Elektrolyten die Kohlenanode nicht angegriffen wird, eine lebhafte Zerstäubung bei einem Gehalt von Sauerstoff stattfindet.

VI. Untersuchung über die Natur der „Metalllösungen".

Die Stromausbeuteverluste und die Deporalisationserscheinungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze werden mit der Erscheinung zusammengebracht, dafs von der Kathode gröfsere Quantitäten von sogenannten „Metallnebeln" aufsteigen, den Elektrolyten mit dunklen Schlieren erfüllen, zu der Anode gelangen und sich dort mit dem sich abscheidenden Chlor wieder vereinigen. Lorenz hat auf diese Erscheinungen in seinem Vortrage „Demonstrationen zur Elektrolyse geschmolzener Salze" auf der VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich ausführlich hingewiesen; hingegen blieb hierbei die Frage noch offen, ob diese sogenannten Metallnebel als Zerstäubungserscheinungen oder als wirkliche Lö-

sungen der Metalle in den Schmelzen bei hoher Temperatur aufzufassen sind. BREDIG wies sodann darauf hin,[1] dafs man leicht nach dem Verfahren von TYNDALL und anderen zwischen einer Suspension und einer Lösung unterscheiden kann dadurch, dafs erstere zu fluoreszieren scheinen, indem sie in Wirklichkeit das Licht diffus und zwar polarisiert reflektieren. Für den Ausbau der Theorie der Stromausbeute war es von Wichtigkeit, diese Frage näher zu untersuchen. Bei wässerigen Lösungen sind diese Verhältnisse verschiedentlich studiert worden. Für die vorliegende Untersuchung wurde dieselbe Versuchsanordnung gewählt, wie sie K. STOECKL und L. VANINO[2] in ihrer Abhandlung beschrieben haben.

Mit Hilfe eines Projektionsapparates mit Bogenlichtbeleuchtung wurde ein paralleler Lichtkegel erzeugt und dieser durch das geschmolzene Salz geschickt, in dem sich der Metallregulus befand. Es wurde dann von oben, also senkrecht zum Lichtkegel, durch ein Nikol in das Rohr hineingesehen und der Nikol gedreht. Bei Anwesenheit von polarisiertem Licht sollten sich nun Helligkeitsunterschiede zeigen, es wurden aber keine bemerkt. Da wir es aber mit Metallen zu thun haben, so wäre jedenfalls elliptisch polarisiertes Licht vorhanden gewesen, und dieses zeigt nur sehr geringe Helligkeitsunterschiede, wenn die Ellipse sich dem Kreise nähert. Schiebt man aber eine Viertelundulationsglimmerplatte ein, so wird das elliptisch polarisierte Licht in linear polarisiertes verwandelt, und man mufs einen Helligkeitsunterschied wahrnehmen können.

Bei den beiden Versuchen, die hier ausgeführt wurden, Blei in Bleichlorid und Cadmium in Cadmiumchlorid, konnte weder ohne noch mit Glimmerplatte ein Helligkeitsunterschied wahrgenommen werden. Wir haben daher wohl keine Suspension, sondern eine wirkliche Lösung des Metalles im geschmolzenen Salze vor uns.

Als eine weitere Stütze dafür, dafs es sich um Metalllösungen handelt, kann vielleicht auch der folgende Versuch angesehen werden, welcher bereits von R. LORENZ[3] erwähnt worden ist, und den ich ausführlicher wiederholt habe. Die Schmelze des Cadmiums in Cadmiumchlorid des vorigen Versuches wurde mit Wasser behandelt. Das Cadmiumchlorid löste sich und zurück blieb ein glänzendes Pulver von metallischem Aussehen. Dies wurde sorgfältig aus-

---

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 7, 286.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 98.
[3] *Z. anorg. Chem.* **10**, 89.

gewaschen und dann unter dem Mikroskop betrachtet. Es zeigten sich teils krystallinische teils knollige Stückchen von Metall. Das Cadmium kann also aus geschmolzenem Cadmiumchlorid umkrystallisiert werden.

Zusammenstellung der Resultate.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei und Chlorblei in Rücksicht auf die Anwendung des FARADAY'schen Gesetzes und die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze untersucht. Es wurden dabei folgende Resultate erhalten.

1. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei treten bei 700° derartige Schwankungen der Stromausbeute ein, wie solche bisher an keinem geschmolzenen Salze beobachtet wurden.

2. Für die Unregelmäfsigkeiten bei der Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei hatte FARADAY die Bildung von PbJ_4 angenommen. Die Untersuchung hat jedoch ergeben, dafs keine Gründe für diese Annahme aufgefunden werden können, vielmehr scheinen die erwähnten Unregelmäfsigkeiten ausschliefslich auf die physikalischen Verhältnisse (Löslichkeit des Metalles, Diffusion u. s. w.) zurückzuführen zu sein, welche bei der Elektrolyse der anderen geschmolzenen Salze ebenfalls in Betracht kommen, nur steigern sich diese Störungen hier in ganz aufserordentlichem Mafse. Dies dürfte seine Ursache in der gröfseren Löslichkeit des Jods gegenüber dem Chlor in der Schmelze haben.

3. An der Elektrolyse des Chlorbleis wurde dann die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze ausführlich geprüft. Es kommen hier in Frage die Stromausbeute und ihr Zusammenhang mit der Polarisation (Gesetz von LORENZ).

4. Die Untersuchungen über die Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sind bisher durch die Arbeiten von FARADAY und HELFENSTEIN nur an der Kathode angestellt worden. Es wurde demgemäfs die Stromausbeute an der Anode bestimmt und es ergab sich, dafs dieselbe von der Zeit abhängig ist. Sie liegt in den Anfangsstadien der Elektrolyse unterhalb derjenigen des Chlorbleis und steigt allmählich zu derselben empor. Es wurde nachgewiesen, dafs der Überschufs des Chlorverlustes über den Bleiverlust davon herrührt, dafs die Kohlenanode sich nur langsam mit Chlor sättigt, und dafs die Chlorausbeute der Bleiausbeute gleich kommt, sobald diese Sättigung eingetreten ist. Bei gebrauchten Kohlenanoden,

welche schon teilweise mit Chlor erfüllt sind, gelangt man schneller zur Gleichheit der anodischen und kathodischen Stromausbeute als bei neuen. Der Vorgang der Elektrolyse von frischem $PbCl_2$ mit schwachen Strömen ist so aufzufassen, dafs ein Teil des abgeschiedenen Chlors vom Kohlestab absorbiert wird, ein weiterer, der dem Verlust der Bleiausbeute äquivalent ist, wird von der Metalllösung zu Chlorblei regeneriert und erst der Rest entweicht.

5. Nach Vermeidung aller dieser Verluste ist das Faraday'sche Gesetz bei geschmolzenen Salzen auch für die Anode gültig.

6. Die Formel von Lorenz, welche die Beziehung zwischen der Stromausbeute und der Polarisation bei geschmolzenen Salzen angiebt, scheint in erster Annäherung richtig zu sein.

7. Ein Zusatz von Bleioxyd zum Chlorbei während der Elektrolyse hat auf die Stromausbeute an der Kathode keinen Einflufs, an der Anode hingegen wird kein Chlor entbunden, der Kohlenstift wird durch den entweichenden Sauerstoff oxydiert. Sauerstoffhaltige Elektrolyte zerstäuben die Kohle als Anode, in sauerstofffreien ist die Kohle gegen Chlor unangreifbar.

8. Die sogenannten Metallnebel, welche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze von der Kathode aufsteigen oder welche man beim Schmelzen von Metallen mit ihren Halogensalzen in Form verschiedener Färbungen erhält, sind als wirkliche Metalllösungen zu betrachten.

9. Cadmium läfst sich aus geschmolzenem Cadmiumchlorid umkrystallisieren.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1900 und Wintersemester 1900/1901 im elektrochemischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. R. Lorenz möchte ich an dieser Stelle für die Anregung und vielfache Unterstützung, die er bei der Ausführung dieser Arbeit mir hat zu teil werden lassen, meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidg. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1901.

Über Verbindungen der Tellursäure mit Jodaten, Phosphaten und Arsenaten.

Von

R. F. Weinland und H. Prause.

Verbindungen von Jodaten mit Säuren (bezw. deren Salzen) der 6. Gruppe der Elemente kennt man bis jetzt von der Schwefelsäure, der Chromsäure, der Molybdänsäure und der Wolframsäure, und zwar von der Schwefelsäure[1] die Formen:

$J_2O_5, 2SO_3, 2K_2O, H_2O$; J_2O_5, SO_3, K_2O und $2J_2O_5, 8SO_3, 5K_2O$.

Das erstere dieser Salze hat Marignac dargestellt, es wurde später auch von Blomstrand[2] erhalten; die Existenz der beiden anderen, von Serullas, bezw. Rammelsberg beschriebenen Salze wird von Marignac bezweifelt.

Den Chromjodaten[3] kommt die Formel: $J_2O_5, 2CrO_3, R_2O, H_2O$ zu.

Die Molybdänjodate[4] zeigen vorwiegend die Form:

$$J_2O_5, 2MoO_3, nR_2O, mH_2O;$$

aufserdem existiert ein Silbersalz von der Formel $4J_2O_5, 3MoO_3, 4Ag_2O$ und eine entsprechende Uranylverbindung.

Die Zusammensetzung der Wolframjodate[5] entspricht der Formel:

$$J_2O_5, 2WO_3, R_2O, nH_2O.$$

---

[1] Gmelin-Kraut, 6. Aufl., [2] 1, 67.

[2] *Journ. prakt. Chem.* [2] **40** (1889), 305.

[3] Berg, *Compt. rend.* **104** (1887), 1514; **111** (1890), 42; Blomstrand, l. c.

[4] Blomstrand, l. c.; Chrétien, *Ann. Chim. Phys.* [7] **15** (1898), 358. — Rosenheim und Liebknecht, *Ann. Chem.* **308** (1899), 48.

[5] Blomstrand, l. c., Chrétien, l. c.

Bei der Mehrzahl dieser Körper kommt demnach auf 1 Mol. Jodsäure (JO_3H) 1 Mol. der betreffenden Säure, nur einige Verbindungen der Molybdänsäure und einige — unsichere — der Schwefelsäure weisen eine andere Zusammensetzung auf.

Die zwischen den Metallsäuren der 6. Gruppe und der Schwefelsäure stehende Tellursäure war in Bezug auf ihre Verbindungsfähigkeit mit Jodaten bis jetzt nicht untersucht. Es zeigte sich, dafs auch die Tellursäure zur Bildung derartiger Körper befähigt ist. Sie entsprechen teils der auch bei den andern Säuren vorwiegend beobachteten Form $J_2O_5, 2TeO_3, R_2O, nH_2O$-Tellurmonojodate; — vom Kalium erhielten wir aber aufserdem noch ein Salz $J_2O_5, TeO_3, K_2O, 3H_2O$-Kaliumtellurdijodat, welches dem von SERULLAS beschriebenen Sulfat entspricht, das aber MARIGNAC, wie erwähnt, nicht darzustellen vermochte.

Die Tellurjodate zeigen sehr gutes Krystallisationsvermögen. Ihre wässerige Lösung giebt sämtliche Reaktionen der Tellursäure und der Jodsäure.

Fernerhin wurde die Tellursäure auf ihr Vermögen, auch mit Phosphaten und Arsenaten sich zu verbinden, untersucht und hierbei eine Anzahl Tellurphosphate und Tellurarsenate beobachtet, welche sich von den verwandten Verbindungen der Schwefelsäure, Chromsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure, bezw. deren Salzen einerseits, mit Phosphorsäure, Arsensäure, Salpetersäure und Vanadinsäure, bezw. deren Salzen andererseits, dadurch unterscheiden, dafs bei der Mehrzahl von ihnen Tellursäure zu Phosphorsäure (PO_4H_3) bezw. Arsensäure im Verhältnis von 1:2 oder 1:3 stehen, dafs somit in den Körpern die Säure des fünfwertigen Elementes diejenige des sechswertigen überwiegt. Nur ein Natriumsalz enthält Tellursäure und Phosphorsäure bezw. Arsensäure zu gleichen Molekülen. Die erwähnten Verbindungen von Sulfaten u. s. w. mit Phosphaten u. s. w. wurden besonders eingehend von FRIEDHEIM[1] untersucht.

Bei denjenigen der Phosphate, Arsenate, Nitrate mit den Sulfaten,[2] z. B. $P_2O_5, 2SO_3, 2K_2O, 3H_2O$, verhält sich:

$$PO_4H_3(AsO_4H_3, NO_3H) : SO_4H_2 \text{ wie } 1:1.$$

[1] FRIEDHEIM, *Z. anorg. Chem.* **6** (1894), 273.

[2] Das Phosphatsulfat $P_2O_5, 2SO_3, 2K_2O, 3H_2O$ und das Nitratsulfat, $N_2O_5, 2SO_3, 2K_2O, H_2O$ wurden von JACQUELAIN (*Ann. Chim. Phys.* [2] **70** (1839), 317) entdeckt.

Ein Arsenatsulfat zeigt das Verhältnis:

$$AsO_4H_3 : SO_4H_2 \text{ wie } 1:4.$$

Bei den Verbindungen der Phosphate (Arsenate) mit den Chromaten, z. B. P_2O_5, $4CrO_3$, $2K_2O$ und P_2O_5, $8CrO_3$, $3(NH_4)_2O$, war das Verhältnis von $PO_4H_3(AsO_4H_3)$ zu CrO_3 wie 1:2 oder wie 1:4. Von den zahlreichen Phosphorsäure-(Arsensäure-)Molybdänverbindungen kommen hier nur die von FRIEDHEIM[1] aufgefundenen Salze der Formel: P_2O_5, $2MoO_3$, K_2O in Betracht; die anderen[2] sind wesentlich reicher an Molybdänsäure; dasselbe gilt von den Phosphorwolfram-[3] und den Arsenwolframverbindungen.[4]

Bei den Vanadinwolframaten[5] und den Vanadinmolybdänaten[6] kommen neben Verbindungen, in welchen die Wolframsäure und Molybdänsäure überwiegen, auch solche vor, welche Molybdänsäure bezw. Wolframsäure zu Vanadinsäure (VO_3H) im Verhältnis von 1:1 enthalten und aufserdem ein Natriumsalz[7] von der Formel: $2V_2O_5$, $3WO_3$, $2Na_2O$, $20H_2O$.

In allen diesen Salzen — das erwähnte Natriumvanadinwolframat ausgenommen — steht somit die Säure des fünfwertigen Elementes zu der des sechswertigen entweder im molekularen Verhältnisse von 1:1, oder die Säure des sechswertigen Elementes wiegt vor.

Das Umgekehrte ist, wie erwähnt, der Fall bei den im folgenden beschriebenen Tellurphosphaten und Tellurarsenaten, welchen nachstehende Formeln zukommen:

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 2, 357; 4, 286; 6, 27.

[2] Aus einer Lösung von 1 Mol. Molybdänsäure in der Lösung von 1 Mol. Monokaliumphosphat erhielt FRIEDHEIM (*Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 286) neben anderen Körpern ein weifses, mikrokrystallinisches Pulver, dessen Analyse zu der Formel $3P_2O_5$, $4MoO_3$, $4K_2O$, $12H_2O$ führte; hier überwiegt demnach die Phosphorsäure die Molybdänsäure. FRIEDHEIM hält diesen Körper indessen für ein Gemenge.

Ferner beschreibt GIBBS (*Am. Chem. Journ.* 7 (1885), 392) ein Ammoniumantimonmolybdänat der Formel $4Sb_2O_5$, $7MoO_3$, $5(NH_4)_2O$, $12H_2O$.

[3] KEHRMANN, *Z. anorg. Chem.* 1 (1892), 424.

[4] GMELIN-KRAUT, 6. Aufl., II, 2, 697.

[5] FRIEDHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 (1890), 1505.

[6] FRIEDHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 (1891), 1173.

[7] FRIEDHEIM, l. c., S. 1524.

1. P_2O_5, $2TeO_3$, $2Na_2O$, $9H_2O$; somit: $PO_4H_3 : TeO_3 = 1 : 1$,

2. As_2O_5, $2TeO_3$, $2Na_2O$, $9H_2O$; somit: $AsO_4H_3 : TeO_3 = 1 : 1$,

3. P_2O_5, TeO_3, $1{,}5K_2O$, $4{,}5H_2O$ bezw. $17{,}5H_2O$; somit: $PO_4H_3 : TeO_3 = 2 : 1$,

4. P_2O_5, TeO_3, $1{,}5Rb_2O$, $4{,}5H_2O$; somit: $PO_4H_3 : TeO_3 = 2 : 1$,

5. P_2O_5, TeO_3, $2(NH_4)_2O$, $4H_2O$; somit: $PO_4H_3 : TeO_3 = 2 : 1$,

6. As_2O_5, TeO_3, $2(NH_4)_2O$, $4H_2O$; somit: $AsO_4H_3 : TeO_3 = 2 : 1$,

7. $3P_2O_5$, $2TeO_3$, $4(NH_4)_2O$, $11H_2O$; somit: $PO_4H_3 : TeO_3 = 3 : 1$,

8. $3As_2O_5$, $2TeO_3$, $4(NH_4)_2O$, $11H_2O$; somit: $AsO_4H_3 : TeO_3 = 3 : 1$.

In den Ammoniumsalzen 7 und 8 kommen auf 1 Mol. TeO_4H_2 3 Mol. $PO_4H_3(AsO_4H_3)$. Dies sind von den bis jetzt bekannten Verbindungen dieser Art diejenigen, welche am reichsten an der Säure des fünfwertigen Elementes sind; ihnen gegenüber mit überwiegender Säure des sechswertigen Elementes steht die gewöhnliche Phosphormolybdänsäure mit dem Verhältnis von PO_4H_3 zu MoO_3 wie 1 : 12.

Die grofse Mannigfaltigkeit derartiger Verbindungen im molekularen Verhältnis ihrer Komponenten beschränkt sich also nicht, wie bisher fast ausschliefslich beobachtet worden war, einseitig auf ein Schwanken in der Menge der Säure des sechswertigen Elementes, so dafs das Verhältnis der Säure des fünfwertigen Elementes (z. B. PO_4H_3) zur Säure des sechswertigen Elementes in den Grenzen von 1 : 1 bis 1 : 12 sich bewegt. Es ist vielmehr auch der umgekehrte Fall möglich, wie dies von uns bei der Tellursäure mehrfach beobachtet worden ist, und es ist dies eine Thatsache, die uns für einen künftigen Versuch einer Systematisierung dieser Verbindungen von Wichtigkeit erscheint.

Die wässerige Lösung der Tellurphosphate und Tellurarsenate giebt sämmtliche Reaktionen der Komponenten.

Die Mehrzahl der Tellurphosphate und Tellurarsenate krystallisiert sehr gut.

Herr Prof. Dr. P. Groth hatte die grofse Freundlichkeit, diese sowie die Tellurjodate durch die Herren Stephanowitsch und v. Suschtschinsky messen zu lassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank ausdrücken.

I. Tellurjodate.[1]

1. Kaliumtellurmonojodat, J_2O_5, $2TeO_3$, K_2O, $6H_2O$.

Dieses Salz scheidet sich aus einer Lösung der Komponenten[2] in der Formel entsprechender Menge beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in sehr guter Ausbeute aus. Es läfst sich unzersetzt aus Wasser umkrystallisieren. Es bildet farblose,[3] teils nadelförmige, teils flache, gut begrenzte Prismen.

Herr Prof. Dr. P. Groth teilt uns über die Krystallform folgendes freundlichst mit. Die Messungen wurden von Herrn v. Suschtschinsky ausgeführt.[4]

„Rhombisch bipyramidal.

$$a:b:c = 0.6082:1:0.4707.$$

Komb. {110}, {100}, {010}, {011}, {031}, {111}; etwas nach der c-Achse verlängert.

Spaltbar nach {001} deutlich.“

Das Kaliumtellurmonojodat löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser; die wässerige Lösung reagiert sauer. Über Schwefelsäure verwittert es nicht; den gröfsten Teil seines Wassers verliert es bei 100°, ein kleiner Rest verflüchtigt sich erst bei 250°; dabei wird das Salz bräunlich gelb, es löst sich indessen noch in Wasser und die Lösung liefert das ursprüngliche Salz wieder.

Analyse.

In den Tellurjodaten wurde der Gehalt an Jodsäure volumetrisch ermittelt. Hierzu wurden die Salze in Wasser gelöst, überschüssiges Jodkalium

[1] Über die Tellurjodate veröffentlichten wir eine vorläufige Mitteilung in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 1015.

[2] Die Tellursäure wurde aus siebenbürgischem Rohtellur nach dem Verfahren von Staudenmaier, *Z. anorg. Chem.* **10** (1895), 192, dargestellt.

[3] Zuweilen waren die Krystalle dieses Salzes sowie diejenigen der anderen Tellurjodate — besonders des dickplattigen Ammoniumtellurmonojodats — wie auch der Tellurphosphate bezw. Tellurarsenate schwach aquamarin gefärbt. Diese Färbung rührt vermutlich von einer äufserst geringen, nicht nachweisbaren, Menge Chromoxyd her, welches bei der Darstellung der Tellursäure nach dem Staudenmaier'schen Verfahren von dieser zurückgehalten wird und mit ihr in die Salze gelangt. Staudenmaier oxydiert in stark salpetersaurer Lösung mit Chromsäure; dabei scheidet sich die in konzentrierter Salpetersäure schwerlösliche Tellursäure aus. Sie wird durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Fällen durch Zusatz von viel konzentrierter Salpetersäure gereinigt.

[4] Die ausführliche krystallographische Beschreibung dieses und der folgenden Salze von den Herren v. Suschtschinsky und Stephanowitsch wird Herr Prof. Dr. P. Groth in der *Zeitschr. f. Krystallographie* veröffentlichen.

und verdünnte Salzsäure hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat gemessen. Damit nicht auch die Tellursäure vom Jodwasserstoff angegriffen wird, mufs man in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten und das auf den Zusatz von Salzsäure sofort freiwerdende Jod ohne Verzug titrieren. Durch blinde Versuche wurde festgestellt, dafs unter diesen Umständen nur die Jodsäure vom Jodwasserstoff reduziert wird.

Zur Bestimmung des Tellurs wurden die Salze mit starker Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis sämtliche Jodsäure zerstört und die Tellursäure zu telluriger Säure reduziert war; dann wurde das Tellur mittels Ammoniumsulfits nach H. Rose[1] niedergeschlagen und zur Wägung gebracht.

Das Filtrat vom Tellur lieferte das Alkali.

I. 0.0954 g Substanz verbrauchten 12.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 37.61 % J_2O_5.
0.7168 g Substanz lieferten 0.2096 g Te = 40.2 % TeO_2.[2]
0.7168 g Substanz lieferten 0.1417 g K_2SO_4 = 10.7 % K_2O.
0.4992 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.0609 g = 12.2 % H_2O.

II. 0.1157 g Substanz verbrauchten 15.65 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 37.62 % J_2O_5.
0.8227 g Substanz lieferten 0.2423 g Te = 40.5 % TeO_2.
0.8227 g Substanz lieferten 0.1634 g K_2SO_4 = 10.7 % K_2O.

Berechnet für $J_2O_5, 2TeO_2, K_2O, 6H_2O$:		Gefunden: I.	II.
J_2O_5	37.61 %	37.61	37.62
TeO_2	39.59	40.2	40.5
K_2O	10.62	10.7	10.7
H_2O	12.18	12.2	—
	100.00	100.7	

Dasselbe Salz scheidet sich aber auch aus Lösungen aus, welche Jodsäure (JO_3H) und Tellursäure in wesentlich anderem Verhältnis als 1 : 1 enthalten, wenn nur das Alkali nicht in gröfserer Menge vorhanden ist als die Jodsäure zu ihrer Neutralisation braucht.

Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung der Lösungen an, aus denen das Salz erhalten wurde; die Zahlen bedeuten Moleküle.

	JO_3H	TeO_4H_2	KOH
a)	1	1	1
b)	2	1	1
c)	3	1	1
d)	5	1	1[3]
e)	1	2	1
f)	2	1	2[4]

[1] H. Rose, Handbuch der analyt. Chemie, 6. Aufl., Bd. II, S. 439.
[2] Te = 127.6; O = 16.00.
[3] Aus dieser Lösung krystallisiert zunächst ein saures Jodat aus.
[4] Aus dieser Lösung scheidet sich aufserdem das weiter unten beschriebene Kaliumtellurdijodat aus.

Analysen.

b) 0.1265 g Substanz verbrauchten 17.1 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 37.60 % J_2O_5.
0.8426 g Substanz lieferten 0.2455 g Te = 40.1 % TeO_3.
0.8426 g Substanz lieferten 0.1748 g K_2SO_4 = 11.2 % K_2O.
c) 0.0559 g Substanz verbrauchten 7.6 ccm $^1/_{10}$-norm Thiosulfat = 37.8 % J_2O_5.
e) 0.0521 g Substanz verbrauchten 7.05 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 37.6 % J_2O_5.

Aus der mit Kalilauge neutralisierten Lösung des Kaliumtellurmonojodats liefs sich kein einheitlicher Körper isolieren, sie liefert pulverförmige Ausscheidungen.

Ein dem beschriebenen Kaliumsalze analoges Rubidium- und Ammoniumsalz liefs sich leicht darstellen, während eine Natriumverbindung oder eine solche eines zweiwertigen Metalles nicht beobachtet werden konnte.

2. Rubidiumtellurmonojodat, J_2O_5, $2TeO_3$, Rb_2O, $6H_2O$.

Dieses Salz erhält man am besten aus Lösungen, welche etwas mehr Tellursäure (etwa 3 Mol.) als der obigen Formel entspricht, enthalten. Es bildet nadelförmige Prismen. Aus Lösungen, in denen die Komponenten im Verhältnis der Formel stehen, scheidet sich leicht Rubidiumjodat aus.

Über seine Krystallform berichtet Herr v. SUSCHTSCHINSKY:

„Rhombisch bipyramidal, isomorph mit dem Kaliumtellurmonojodat.

$$a:b:c = 0.6283:1:0.4847.$$

Komb. {110}, {011}; prismatisch nach c.
Spaltbar wie das Kaliumsalz.“

Analyse.

0.0788 g Substanz verbrauchten 9.65 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 34.0 % J_2O_5.
0.4226 g Substanz lieferten 0.1113 g Te = 36.2 % TeO_3.
0.4226 g Substanz lieferten 0.1166 g Rb_2SO_4 = 19.3 % Rb_2O.

Berechnet für J_2O_5, $2TeO_3$, Rb_2O, $6H_2O$:		Gefunden:
J_2O_5	34.07 %	34.0
TeO_3	35.84	36.2
Rb_2O	19.06	19.3
H_2O	11.03	—
	100.00	

3. Ammoniumtellurmonojodat, J_2O_5, $2TeO_3$, $(NH_4)_2O$, $6H_2O$, bezw. $8H_2O$.

Man löst zur Darstellung dieser Verbindung die Komponenten in der Formel entsprechender Menge. Läſst man dieses Salz bei Zimmertemperatur auskrystallisieren, so enthält es 6 Mol. Wasser, bei nur wenig niedrigerer Temperatur erhält man es mit 8 Mol. Wasser.

Indessen gelingt die Darstellung des letzteren (wasserreicheren) Salzes nicht immer. Man erhält auch aus auf etwa $+10^0$ abgekühlten[1] Lösungen nicht selten das wasserärmere Salz, vermutlich infolge davon, daſs bei der Konzentrierung der Lösung auch bei mäſsiger Wärme ein Keim des wasserärmeren Salzes sich bildet, und daſs dieser dann bei der Abkühlung die Ausscheidung dieses Salzes veranlaſst. Am sichersten erhält man das wasserreichere Salz, wenn man die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete, verdünnte Lösung (5 g Salz in etwa 20 g Wasser) über Schwefelsäure im Keller verdunsten läſst.

Das Salz mit 6 Mol. H_2O bildet prismatische Krystalle, welche nach freundlicher Mitteilung des Herrn v. Suschtschinsky mit denen des entsprechenden Kaliumsalzes isomorph sind:

„Rhombisch bipyramidal, isomorph mit dem Kalium- und Rubidiumtellurmonojodat.

$$a:b:c = 0.6175:1:0.4808.$$

Komb. {110}, {011}, {031};
oder {110}, {111};
selten auch {100}, {010}.
Spaltbar wie das Kalium- und Rubidiumsalz.“

Über die Krystallform des Ammoniumtellurmonojodats mit 8 Mol. H_2O teilt uns Herr v. Suschtschinsky das Folgende mit:

„Triklin.

$$a:b:c = 1.6993:1:0.9864,$$

$$\alpha = 88^0\,49^1/_2'; \ \beta = 90^0\,33^1/_2'; \ \gamma = 104^0\,26^1/_2'.$$

Groſse, sehr schön ausgebildete Krystalle mit den Formen: {100}, {010}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {001}, {$\bar{1}$11}, {0$\bar{1}$1}, {$\bar{1}$01}.

Meist prismatisch nach der c-Achse, zuweilen tafelförmig nach {100}.

[1] Kühlt man bis auf 0^0 ab, so scheidet sich Ammoniumjodat aus.

Farbe blafsgrün.
Spez. Gewicht 3.037."
Beide Salze verlieren über Schwefelsäure kein Wasser.

Analysen.

a) Salz mit 6 Mol. Wasser.

I. 0.0555 g Substanz verbrauchten 7.85 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 39.3 % J_2O_5.
0.4994 g Substanz lieferten 0.1536 g Te = 42.3 % TeO_3.
0.4994 g Substanz verbrauchten 11.45 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 6.0 % $(NH_4)_2O$.

II. 0.1171 g Substanz verbrauchten 16.5 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 39.2 % J_2O_5.
0.5246 g Substanz lieferten 0.1612 g Te = 42.3 % TeO_3.

Berechnet für $J_2O_5, 2TeO_3, (NH_4)_2O, 6H_2O$:		Gefunden: I.	II.
J_2O_5	39.49 %	39.3	39.2
TeO_3	41.56	42.3	42.3
$(NH_4)_2O$	6.17	6.0	—
H_2O	12.78	—	—
	100.00		

b) Salz mit 8 Mol. Wasser.

I 0.0958 g Substanz verbrauchten 13.0 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 37.7 % J_2O_5.
0.8191 g Substanz verbrauchten 18.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 5.9 % $(NH_4)_2O$.
0.3320 g Substanz lieferten 0.0982 g Te = 40.7 % TeO_3.

II. 0.1036 g Substanz verbrauchten 14.08 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 37.8 % J_2O_5.
0.7461 g Substanz verbrauchten 17.0 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 5.95 % $(NH_4)_2O$.

Berechnet für $J_2O_5, 2TeO_3, (NH_4)_2O, 8H_2O$:		Gefunden: I.	II.
J_2O_5	37.87 %	37.7	37.8
TeO_3	39.86	40.7	—
$(NH_4)_2O$	5.92	5.9	5.95
H_2O	16.35	—	--
	100.00		

4. Kaliumtellurdijodat, $J_2O_5, TeO_3, K_2O, 3H_2O$.

Dieses Salz wurde, wie oben erwähnt, zunächst neben dem Kaliumtellurmonojodat aus einer Lösung von 2 Mol. JO_3H, 1 Mol. TeO_4H_2, $2H_2O$ und 2 Mol. KOH erhalten. Um es allein darzustellen, mufs man die Menge des Kaliumhydroxyds etwas steigern, und zwar löst man davon 2.1—2.2 Mol.; die Lösung mufs noch ganz

schwach sauer reagieren. Vergröfsert man die Alkalimenge noch mehr, so erhält man pulverförmige Körper von fraglicher Einheitlichkeit.

Auch aus Lösungen, bei welchen JO_3H, TeO_4H_2 und KOH im Verhältnis von 3 : 1 : 3.2 stehen, scheidet sich das Kaliumtellurjodat in guter Ausbeute aus.

Über die Krystallform berichtet Herr STEPHANOWITSCH:

„Hexagonal rhomboëdrisch.

$$a : c = 1 : 0.9994.$$

Komb. {0001}, $\{10\bar{1}1\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{04\bar{4}1\}$.“

Die wässerige Lösung des Salzes reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Bei der Umkrystallisation des Salzes aus Wasser erhält man beide Kaliumtellurjodate gleichzeitig.

Das Wasser verliert es, wie das Kaliumtellurmonojodat vollständig erst bei 250°.

Analysen.

I. 0.2167 g Substanz verbrauchten 39.4 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 50.6 % J_2O_5.
0.3819 g Substanz lieferten 0.0748 g Te = 26.9 % TeO_3.
0.3819 g Substanz lieferten 0.1054 g K_2SO_4 = 14.9 % K_2O.

II. 0.0752 g Substanz verbrauchten 13.63 ccm $^1/_{10}$-norm. Thiosulfat = 50.4 % J_2O_5.
0.7948 g Substanz lieferten 0.1552 g Te = 26.8 % TeO_3.
0.7948 g Substanz lieferten 0.2114 g K_2SO_4 = 14.4 % K_2O.

Berechnet für $J_2O_5, TeO_3, K_2O, 3H_2O$:		Gefunden: I.	II.
J_2O_5	50.75 %	50.6	50.4
TeO_3	26.70	26.9	26.8
K_2O	14.33	14.9	14.4
H_2O	8.22	—	—
	100.00		

Eine diesem Kaliumsalz entsprechende Verbindung liefs sich von keinem anderen Alkalimetall darstellen, dagegen scheint ein solches Ammoniumsalz zu existieren. Aus einer Lösung von 2 Mol. JO_3H, 1 Mol. $TeO_4H_2.2H_2O$ und 2 Mol. Ammoniak schieden sich neben trübem Ammoniumjodat in sehr geringer Menge Kryställchen aus, welche dieselbe Form, wie das Kaliumtellurdijodat zeigten. Es gelang aber nicht, sie in einer für die Analyse hinreichenden Menge zu erhalten.

Eine Verbindung der freien Säuren, Jodsäure und Tellursäure, liefs sich nicht darstellen, aus einer Lösung von beiden in Wasser krystallisieren sie einzeln wieder aus.

II. Tellurphosphate.

1. Kaliumtellurdiphosphat, P_2O_5, TeO_3, $1.5 K_2O$, 4.5 bezw. 17.5 H_2O.

Es sei zunächst das wasserreichere Salz beschrieben.

Man erhält es am besten aus Lösungen, welche die Komponenten in der Formel entsprechender Menge enthalten. Man löst z. B. 2.7 g Monokaliumphosphat (= $2^1/_{100}$ Mol.) in möglichst wenig Wasser, fügt 10 ccm norm. Kalilauge (= $^1/_{100}$ Mol. KOH) hinzu und setzt zur kalten Lösung 2.29 g Tellursäure (= $^1/_{100}$ Mol. $TeO_4H_2.2H_2O$); hat man nun im ganzen etwa 15 ccm Flüssigkeit, so braucht man die Lösung nur langsam auf etwa 0° abzukühlen, um das Salz in sehr guter Ausbeute und rein zu erhalten. Scheidet es sich nicht aus, so mufs die Lösung konzentriert werden; man stellt sie hierzu am besten in ein Vakuum über Schwefelsäure, doch kann man auch mäfsig erwärmen, höchstens aber bis auf 40°. Wird die Flüssigkeit wärmer, so scheiden sich pulverförmige Körper ab, welche saure, schwer lösliche Kaliumtellurate vorstellen, und das Filtrat liefert das Kaliumtellurdiphosphat nur noch in schlechter Ausbeute. Will man das Salz umkrystallisieren, so löst man es in möglichst wenig Wasser bei einer Temperatur, die 40° nicht überschreitet, und kühlt langsam ab.

Man erhält das Salz auch aus Lösungen, welche die Phosphorsäure und Tellursäure in wesentlich anderem Verhältnisse enthalten, wenn nur Phosphorsäure (PO_4H_3) und Kaliumhydroxyd in Mengen vorhanden sind, deren Verhältnis zu einander zwischen primärem und sekundärem Phosphat liegt. Seine Bildung wurde beobachtet aus Lösungen, welche die Komponenten in folgenden molekularen Verhältnissen enthielten:

	PO_4H_3	$TeO_4H_2.2H_2O$	KOH
a)	1	1	1.5
b)	1	3	2
c)[1]	2	1	3
d)	3	1	5.4

[1]) Dieses Verhältnis der Komponenten entspricht, wie ersichtlich, der Formel des Salzes, und wird nur der Übersichtlichkeit halber hier angeführt.

Bei b) — auf diese Weise wurde das Salz zum ersten Male erhalten — schied sich zunächst eine dünne Kruste schwerlöslichen, alkalisch reagierenden Kaliumtellurats ab. Auch bei d) traten anfangs Abscheidungen von schwer löslichen Telluraten auf. Andere Salze — etwa solche, bei welchen Phosphorsäure und Tellursäure in anderen Verhältnissen zu einander gestanden hätten — wurden aus den obigen Lösungen nicht erhalten. Vermehrt man das Alkali noch mehr, so scheiden sich schwer lösliche Kaliumtellurate in beträchtlicher Menge aus. Aus einer Lösung von 1 Mol. Tellursäure und 1 Mol. primärem Kaliumphosphat scheidet sich im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure das letztere allein aus; erwärmt man längere Zeit auf dem Wasserbade, so treten weisse, pulverförmige, saure Kaliumtellurate auf.

Das Kaliumtellurdiphosphat bildet farblose, glänzende, lange, zuweilen flache Nadeln; aus der Lösung d) schied es sich in kürzeren, ziemlich breiten, fächerförmig angeordneten Prismen aus. Es verwittert bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, bei $+ 4^0$ bis 5^0 dagegen bleiben die Krystalle unverändert. Im Vakuum über Schwefelsäure verliert das Salz nicht ganz $^3/_4$ seines Gehaltes an Wasser und das zurückbleibende Salz enthält annähernd die dem wasserärmeren Salze zukommende Wassermenge. Diese verflüchtigt sich erst bei 200^0.

In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich; die Lösung reagiert schwach sauer.

Analyse.

Die Tellurphosphate wurden folgendermaßen analysiert:

Die Phosphorsäure wurde entweder nach der Molybdänmethode abgeschieden, oder im Filtrat vom Tellur mit Magnesiamischung gefällt. Um rasch die Identität eines Salzes mit einem anderen festzustellen, wurde wohl auch die Phosphorsäure mit Uranylacetatlösung titriert; fügt man der hierbei verwendeten Natriumacetatlösung etwas mehr Essigsäure als gewöhnlich hinzu (100 g Natriumacetat, 100 g Eisessig, gelöst zu einem Liter in Wasser), so fällt kein Uranyltellurat mit dem Uranylphosphat zusammen aus. 5 ccm dieser essigsauren Natriumacetatlösung genügen, um bei einem Gehalte des angewandten Salzes von etwa 0.1 g Tellursäure diese in Lösung zu halten.

Das Tellur wurde wie bei den Tellurjodaten (s. oben S. 50) bestimmt.

Das Filtrat vom Tellur lieferte, nach Beseitigung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid, das Alkali.

Das Wasser wurde durch Erhitzen der Substanz im Rohr und Auffangen des Wassers in einem Chlorcalciumrohre bestimmt.

Die Salze a, c, d, stellen jeweils die Salze dar, welche aus den oben angegebenen Lösungen erhalten wurden.

Salz a) 0.2844 g Substanz lieferten 0.0678 g $Mg_2P_2O_7$ = 18.4 % P_2O_5.

Salz c) I. 1.0607 g Substanz lieferten 0.2998 g $Mg_2P_2O_7$ = 18.0 % P_2O_5.
1.1330 g Substanz lieferten 0.1918 g Te = 23.3 % TeO_3.

Salz c) II. 0.9152 g Substanz lieferten 0.2604 g $Mg_2P_2O_7$ = 18 2 % P_2O_5.
0.8420 g Substanz lieferten 0.1396 g Te = 22.8 % TeO_3.
0.8420 g Substanz lieferten 0.2794 g K_2SO_4 = 18 0 % K_2O.
1.1768 g Substanz lieferten beim Erhitzen im Rohr 0.4954 g H_2O = 42.1 % H_2O.

Salz d) 0.6374 g Substanz lieferten 0.1053 g Te = 22.7 % TeO.
0.6374 g Substanz lieferten 0.2174 g K_2SO_4 = 18.4 % K_2O.

Berechnet für P_2O_5, TeO_3, 1.5 K_2O, 17.5 H_2O:		Gefunden: a)	c) I.	c) II.	d)
P_2O_5	18.84	18.4	18.0	18.2	—
TeO_3	22.68	—	23.3	22.8	22.7
K_2O	18.26	—	—	18.0	18.4
H_2O	40.72	—	—	42 1	—
	100.00 %				

Das wasserärmere Kaliumtellurdiphosphat P_2O_5, TeO_3, 1.5 K_2O, 4.5 H_2O bildete sich, als die Phosphorsäure in den Lösungen stark vermehrt wurde. Aus einer solchen, welche Phosphorsäure, (PO_4H_3) Tellursäure und Kaliumhydroxyd im Verhältnis von 4 : 1 : 5 enthielt, schied es sich beim Stehen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur aus. Die Lösungen, aus denen das wasserreichere Salz beim Abkühlen sich ausscheidet (s. oben S. 55), liefern beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur das wasserärmere Salz nicht. Ein Salz mit annähernd diesem Wassergehalte erhält man jedoch wie oben erwähnt, wenn man das wasserreichere Salz im evakuierten Exsikkator verwittern läfst.

Bei einem Versuche verloren 1.0807 g des Salzes mit 17.5 Mol. H_2O über Schwefelsäure 0.3163 g H_2O; die rückständigen 0.7644 g lieferten dann bei 200° 0.0930 g Wasser = 12.2 %; für das Salz mit 4.5 Mol. Wasser berechnen sich 15.0 % H_2O.

Das Salz bildet zu Drusen, sowie zu sternförmigen Rosetten vereinigte Krystalle von rhombischem Umrifs. Es verwittert nicht im Exsikkator und verliert auch bei 100° noch kein Wasser.

Analyse.

I. 0.1416 g Substanz brauchten 15.1 ccm einer Uranylacetatlösung, von welcher 1 ccm 0.00246 g P_2O_5 anzeigte, = 26.3 % P_2O_5.
0.6632 g Substanz lieferten 0.1592 g Te = 33.0 % TeO_3.
0.6632 g Substanz lieferten 0.3204 g K_2SO_4 = 26.1 % K_2O.

II. 0.1320 g Substanz brauchten 14 ccm der gleichen Uranlösung wie bei I. = 26.1 % P_2O_5.
0.3708 g Substanz lieferten 0.0881 g Te = 32.7 % TeO_3.
0.3708 g Substanz lieferten 0.1854 g K_2SO_4 = 27.0 % K_2O.

Berechnet für $P_2O_5, TeO_3, 1.5K_2O, 4.5H_2O$:		Gefunden: I.	II.
P_2O_5	26.30 %	26.3	26.1
TeO_3	32.51	33.0	32.7
K_2O	26.19	26.1	27.0
H_2O	15.00	—	—
	100.00 %		

2. Rubidiumtellurdiphosphat, $P_2O_5, TeO_3, 1.5Rb_2O, 4.5H_2O$.

Diese dem wasserärmeren Kaliumsalze entsprechende Verbindung schied sich aus einer Lösung aus, welche auf 1 Mol. Tellursäure 4 Mol. Phosphorsäure (PO_4H_3) und 6 Mol. Rubidiumhydroxyd enthielt.

Es bildet undeutliche, zu dichten Drusen vereinigte Krystalle. Über Schwefelsäure verwittert es nicht.

Analyse.

I. 0.1501 g Substanz verbrauchten 7 ccm einer Uranlösung, von welcher 1 ccm 0.00441 g P_2O_5 anzeigte, = 20.5 % P_2O_5.
0.6093 g Substanz lieferten 0.1159 g Te = 26.1 % TeO_3.

II. 0.1695 g derselben Substanz verbrauchten von der gleichen Uranlösung 7.85 ccm = 20.4 % P_2O_5.
0.5355 g Substanz lieferten 0.1014 g Te = 26.0 % TeO_3.
0.5355 g Substanz lieferten 0.3170 g Rb_2SO_4 = 41.4 % Rb_2O.

Berechnet für $P_2O_5, TeO_3, Rb_2O, 4.5H_2O$:		Gefunden: I.	II.
P_2O_5	20.92 %	20.5	20.4
TeO_3	25.86	26.1	26.0
Rb_2O	41.28	—	41.4
H_2O	11.94	—	—
	100.00 %		

3. Natriumtellurmonophosphat, $P_2O_5, 2TeO_3, 2Na_2O, 9H_2O$.

Dieses Salz erhält man am sichersten aus Lösungen, welche Phosphorsäure, Tellursäure und Natriumhydroxyd nicht im Verhältnis der Formel, sondern $PO_4H_3 : TeO_4H_2.2H_2O : NaOH = 2 : 1 : 2$ enthalten. Die Lösung kann beliebig erwärmt werden, ohne daſs

man Abscheidungen von sauren Telluraten zu befürchten hat. Die schönsten Krystalle erhält man indessen, wenn man die Lösung langsam über Schwefelsäure verdunsten läfst. Erst wenn sie ziemlich konzentriert geworden ist, scheidet sich das Salz aus; die letzten, sehr dicken Laugen liefern das Salz mit Krystallen von Tellursäure vermischt. Wendet man daher anstatt 1 Mol., wie oben nur 0.75 Mol. Tellersäure an, so ist man vor einer Beimengung von Tellursäure gesichert. Da man das Salz nicht umkrystallisieren kann (s. unten), so befreit man es durch Abwaschen mit wenig Wasser und Abdrücken auf Filtrierpapier von der Mutterlauge.

Das Natriumtellurphosphat bildet kleine, glitzernde, sehr gut ausgebildete, sechsseitige, ungleiche Doppelpyramiden. (Es kann daher mit den flach prismatischen, sehr stumpf begrenzten Tellursäurekrystallen nicht werwechselt werden).

Über seine Krystallform teilt uns Herr Stephanowitsch das Folgende freundlichst mit:

„Hexagonal hemimorph.

$$a : c = 1 : 1.3646.$$

Sehr kleine Krystalle mit den Formen: $\{0001\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{10\bar{1}6\}$, $\{11\bar{2}2\}$.

Oben: $\{0001\}$ und klein $\{10\bar{1}1\}$ und $\{20\bar{2}1\}$, unten die beiden letzteren Formen grofs.“

Die Kryställchen verwittern nicht über Schwefelsäure. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; die Lösung reagiert gegen Lackmus fast neutral, jedenfalls nicht alkalisch. Konzentriert man die Lösung, so scheiden sich kugelige Aggregate und sechsseitige Täfelchen zu dichten Krusten vereinigt aus. Dieselben Produkte erhält man aus Lösungen, welche die Komponenten im Verhältnis der Formel enthalten, d. h. aus einer Lösung von 1 Mol. Tellursäure und 1 Mol. Dinatriumphosphat; es war jedoch unmöglich, die sechsseitigen Tafeln von den anderen Ausscheidungen, welche nicht einheitlich waren, zu trennen. Als wir aber die Mengen der Komponenten in den Lösungen änderten, um event. zu anderen Natriumsalzen zu gelangen, erhielten wir aus einer Lösung von 4 Mol. PO_4H_3, 1 Mol. $TeO_4H_2.2H_2O$ und 5.2 Mol. NaOH, noch als sie verdünnt war, die sechsseitigen Platten allein und in sehr guter Ausbeute. Die Analyse ergab, dafs sie gleichfalls das obige Natriumtellurmonophosphat vorstellten. Es hatte sich also an den Krystallen lediglich die Basis sehr stark entwickelt. Über ihre Krystallform

berichtet Herr STEPHANOWITSCH: „Täfelchen nach {0001} mit {10$\bar{1}$1} nur an einem Pole. Häufig Zwillinge nach {0001}."

Die aus den Mutterlaugen der genannten Lösung sich ausscheidenden sechsseitigen Platten wurden allmählich dicker und aus der ganz konzentrierten Lösung krystallisierten schliesslich wieder die sechsseitigen Doppelpyramiden.

Steigert man das Alkali in den Lösungen noch mehr, so gelangt man bei $PO_4H_3 : TeO_3 : NaOH = 4 : 1 : 5.6$ noch zu dem beschriebenen Natriumsalz, bei mehr Alkali aber scheiden sich nicht mehr einheitliche Körper ab. Reduziert man andererseits das Alkali bis unter das primäre Phosphat, indem man z. B. 3 Mol. Phosphorsäure, 1 Mol. Tellursäure und 2 Mol. Natriumhydroxyd verwendet, so erhält man aus der sehr konzentrierten Lösung Krystalle von reiner Tellursäure und darauf wieder die Doppelpyramiden des Natriumtellurmonophosphats.

Auch bei dem in den erwähnten Lösungen vorhandenen grofsen Überschusse von Phosphorsäure bilden sich demnach an Phosphorsäure reichere Körper nicht, welche beim Kalium und Ammonium mit Vorliebe entstehen.

Eine Steigerung der Tellursäure führte, wie diejenige des Alkali, zur Abscheidung schlecht krystallisierter Körper.

Das beschriebene Natriumtellurmonophosphat, $P_2O_5, 2TeO_3, 2Na_2O, 9H_2O$, entspricht bis auf den Wassergehalt völlig dem von JACQUELAIN[1] entdeckten Kaliumsulfatphosphat, $P_2O_5, 2SO_3, 2K_2O, 3H_2O$ und dem von FRIEDHEIM[2] dargestellten Natriumarsenatsulfat, $As_2O_5, 2SO_3, 2Na_2O, 3H_2O$.

Analyse.

Die Salze I und II stellen Doppelpyramiden dar, die Salze III und IV sechsseitige Tafeln.

I. 0.2248 g Substanz lieferten 0.0650 g $Mg_2P_2O_7$ = 18.4 % P_2O_5.
0.3616 g Substanz lieferten 0.1181 g Te = 45.0 % TeO_3.
0.3616 g Substanz lieferten 0.1370 g Na_2SO_4 = 16.5 % Na_2O.

II. 0.6763 g Substanz lieferten 0.1981 g $Mg_2P_2O_7$ = 18.7 % P_2O_5.
0.5652 g Substanz lieferten 0.1844 g Te = 44.9 % TeO_3.
0.5652 g Substanz lieferten 0.2116 g Na_2SO_4 = 16.3 % Na_2O.

III. 0.3888 g Substanz verbrauchten 14.2 ccm Uranlösung, von welcher 1 ccm 0.00441 g P_2O_5 anzeigte, = 18.5 % P_2O_5.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [2] 70 (1839), 311.
[2] *Z. anorg. Chem.* 6 (1894), 290.

0.8908 g Substanz lieferten 0.2855 g Te = 44.1 % TeO_3.
0.8908 g Substanz lieferten 0.3231 g Na_2SO_4 = 15.9 % Na_2O.

IV. 0.2162 g Substanz verbrauchten 16 ccm Uranlösung (1 ccm = 0.00246 g P_2O_5) = 18.2 % P_2O_5.
0.4684 g Substanz lieferten 0.1499 g Te = 44.0 % TeO_3.

Berechnet für $P_2O_5, 2TeO_3, 2Na_2O, 9H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
P_2O_5	18.21%	18.4	18.7	18.5	18.2
TeO_3	45.05	45.0	44.9	44.1	44.0
Na_2O	15.94	16.5	16.3	15.9	—
H_2O	20.80	—	—	—	—
	100.00				

4. Ammoniumtellurphosphate.

Es wurden folgende zwei Ammoniumtellurphosphate erhalten:

a) Ammoniumtellurdiphosphat, $P_2O_5, TeO_3, 2(NH_4)_2O, 4H_2O$.

b) Ammoniumtellurtriphosphat, $3P_2O_5, 2TeO_3, 4(NH_4)_2O, 11H_2O$.

Im ersteren verhält sich Tellursäure zu Phosphorsäure wie 1 : 2, im letzteren wie 1 : 3.

Welches der beiden Salze sich abscheidet, hängt von dem Mengenverhältnis der in der betreffenden Lösung vorhandenen Phosphorsäure zum Ammoniak ab und nicht vom Verhältnis der Phosphorsäure zur Tellursäure.

Kommen auf 1 Mol. Phosphorsäure mindestens 1,75 Mol. Ammoniak, so entsteht das erstere Salz, ist weniger Ammoniak vorhanden, so erhält man das zweite Salz. Das Verhältnis der Tellursäure zur Phosphorsäure kann in beiden Fällen zwischen 1 : 2 und 1 : 4 schwanken.

a) Ammoniumtellurdiphosphat, $P_2O_5, TeO_3, 2(NH_4)_2O, 4H_2O$.

Dieses Salz läfst sich am einfachsten aus einer Lösung der Komponenten in für die Formel berechneter Menge erhalten (2 Mol. Phosphorsäure, 1 Mol. Tellursäure, 4 Mol. Ammoniak).

Statt der 4 Mol. Ammoniak kann man auch 3,5 Mol. anwenden, oder zur Lösung von 2 Mol. primärem Ammoniumphosphat und 1 Mol. Tellursäure soviel Ammoniak hinzufügen, dafs sie gegen Lackmus neutral reagiert, wozu man etwa 1,5 Mol. braucht. Auch Lösungen, die Phosphorsäure, Tellursäure und Ammoniak in den Verhältnissen 4 : 1 : 7 und 4 : 1 : 8 enthielten, lieferten dieses Salz und kein an Phosphorsäure reicheres.

Man bereitet die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und läfst sie über Schwefelsäure verdunsten.

Das Salz läfst sich aus Wasser umkrystallisieren; dabei darf man jedoch nur ganz gelinde erwärmen, um gröfsere Verluste der Lösung an Ammoniak zu vermeiden.

Es bildet ungleich vierseitige, ziemlich dicke Platten. Über die Krystallform berichtet Herr STEPHANOWITSCH:

„Triklin.

$$a:b:c = 0,7337:1:0,7698$$

$$\alpha = 90^0\ 28'; \ \beta = 96^0\ 42'; \ \gamma = 91^0\ 34'.$$

Komb. {011}, {0$\bar{1}$1}, {110}, {1$\bar{1}$0}, {010}, {21$\bar{1}$}.

Tafelförmig nach {011}, häufig Zwillinge.“

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, die Lösung reagiert alkalisch.

Dieses Salz und das entsprechende von der Arsensäure sind die einzigen unter den beobachteten Tellurjodaten, -Phosphaten und -Arsenaten, deren wässerige Lösung alkalisch reagiert; die der anderen reagiert schwach sauer.

Analyse.

Salz I wurde erhalten aus einer Lösung, die $PO_4H_3 : TeO_3 : NH_3 = 2:1:3.5$ enthielt, bei Salz II war das Verhältnis der Lösung 2 : 1 : 4, bei Salz III war eine Lösung von 2 Mol. primärem Ammonphosphat und 1 Mol. TeO_3 mit Ammoniak neutralisiert worden, und bei Salz IV endlich verhielten sich

$$PO_4H_3 : TeO_3 : NH_3 = 4:1:7.$$

I. 0.4054 g Substanz lieferten 0.1788 g $Mg_2P_2O_7$ = 28.1 % P_2O_5.
0.4054 g Substanz lieferten 0.1054 g Te = 35.8 % TeO_3.
0.5898 g Substanz verbrauchten 45.75 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 20.2 % $(NH_4)_2O$.

I. a) 0.5435 g Substanz lieferten 0.1404 g Te = 35.6 % TeO_3.
0.2490 g Substanz lieferten 0.1114 g $Mg_2P_2O_7$ = 28.5 % P_2O_5.
0.5435 g Substanz verbrauchten 42.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 20.3 % $(NH_4)_2O$.

II. 0.2460 g Substanz lieferten 0.0641 g Te = 35.9 % TeO_3.
0.2460 g Substanz lieferten 0.1103 g $Mg_2P_2O_7$ = 28.6 % P_2O_5.
0.2988 g Substanz verbrauchten 24.7 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 21.5 % $(NH_4)_2O$.

III. 0.4078 g Substanz lieferten 0.1062 g Te = 35.8 % TeO_3.
0.4078 g Substanz lieferten 0.1823 g $Mg_2P_2O_7$ = 28.5 % P_2O_5.
0.3167 g Substanz verbrauchten 25 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 20.6 % $(NH_4)_2O$.

IV. 0.2940 g Substanz lieferten 0.0752 g Te = 35.2 % TeO_3.
0.2940 g Substanz lieferten 0.1329 g $Mg_2P_2O_7$ = 28.8 % P_2O_5.
0.3060 g Substanz verbrauchten 24.15 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 20.6 % $(NH_4)_2O$.

Berechnet für $P_2O_5, TeO_3, 2(NH_4)_2O, 4H_2O$:		Gefunden: I.	I. a)	II.	III.	IV.
P_2O_5	28.75 %	28.1	28.5	28.6	28.5	28.8
TeO_3	35.55	35.8	35.6	35.9	35.8	35.2
$(NH_4)_2O$	21.11	20.2	20.3	21.5	20.6	20.6
H_2O	14.59	—	—	—	—	—
	100.00					

b) Ammoniumtellurtriphosphat, $3P_2O_5, 2TeO_3, 4(NH_4)_2O, 11H_2O$.

Man stellt eine Lösung der Komponenten in für die Formel berechneter Menge her. Das Salz wird aber auch aus Lösungen erhalten, welche Phosphorsäure, Tellursäure und Ammoniak in den Verhältnissen 2 : 1 : 2.5; 4 : 1 : 5 und 4 : 1 : 6 enthalten. Immer scheidet sich das Salz in guter Ausbeute aus. Vermindert man das Ammoniak so stark, dafs primäres Ammoniumphosphat vorliegt, so gelangt man nicht mehr zu einheitlichen Körpern.

Das Salz läfst sich aus Wasser umkrystallisieren. Es bildet teils flache Prismen, teils derbe Platten; die letzteren erhält man besonders schön aus den an Phosphorsäure reichen Lösungen, z. B. 4 : 1 : 5.

Das Salz verwittert nicht über Schwefelsäure; die wässerige Lösung reagiert schwach sauer.

Über die Krystallform teilt Herr STEPHANOWITSCH folgendes freundlichst mit:

„Monoklin.

$$a : b : c = 0.8097 : 1 : 0.6347$$
$$\beta = 116^\circ 25'.$$

Komb. {001}, {110}, {120}, {100}, {010}, {$\bar{1}$01}, {121}. Zwillinge nach der herrschenden Fläche {001}."

Analyse.

Salz I und Ia) wurden aus Lösungen erhalten, die Phosphorsäure zu Tellursäure und Ammoniak wie 3 : 1 : 4 enthielten; in den Lösungen, aus denen Salz II und IIa) herauskrystallisierten, war das Verhältnis der Komponenten zu einander 4 : 1 : 5.

I. 0.3805 g Substanz lieferten 0.2156 g $Mg_2P_2O_7$ = 36.1 % P_2O_5.
0.3805 g Substanz lieferten 0.0834 g Te = 30.2 % TeO_3.
0.3805 g Substanz verbrauchten 24.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 17.0 % $(NH_4)_2O$.

I. a) 0.2929 g Substanz lieferten 0.1622 g $Mg_2P_2O_7$ = 35.3 % P_2O_5.
0.2929 g Substanz lieferten 0.0663 g Te = 31.1 % TeO_3.
0.3659 g Substanz verbrauchten 24.4 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 17.4 % $(NH_4)_2O$.

II. 0.3393 g Substanz lieferten 0.1905 g $Mg_2P_2O_7$ = 35.8 % P_2O_5.
0.3393 g Substanz lieferten 0.0736 g Te = 29.9 % TeO_3.
0.4637 g Substanz verbrauchten 30.9 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 17.4 % $(NH_4)_2O$.

II. a) 0.2336 g Substanz lieferten 0.1318 g $Mg_2P_2O_7$ = 36.0 % P_2O_5.
0.2336 g Substanz lieferten 0.0496 g Te = 29.2 % TeO_3.
0.4426 g Substanzen verbrauchten 29.6 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 17.4 % $(NH_4)_2O$.

Berechnet für $3P_2O_5, 2TeO_3, 4(NH_4)_2O, 11H_2O$:		Gefunden: I.	I. a)	II.	II. a)
P_2O_5	35.99 %	36.1	35.3	35.8	36.0
TeO_3	29.66	30.2	31.1	29.9	29.2
$(NH_4)_2O$	17.61	17.0	17.4	17.4	17.4
H_2O	16.74	—	—	—	—
	100.00				

Eine dem Natriumtellurmonophosphat, P_2O_5, $2TeO_3$, $2Na_2O$, $9H_2O$, entsprechende Verbindung des Ammoniums mit dem Verhältnis $PO_4H_3 : TeO_3$ wie 1 : 1 konnte nicht erhalten werden.

III. Tellurarsenate.

Die beobachteten Tellurarsenate entsprechen nach Bildung und Eigenschaften vollständig den beschriebenen Tellurphosphaten. Ein in der Zusammensetzung von den Tellurphosphaten abweichendes Salz wurde nicht aufgefunden. Die Tellurarsenate krystallisieren im allgemeinen weniger gut als die Tellurphosphate.

1. Natriumtellurmonoarsenat, As_2O_5, $2TeO_3$, $2Na_2O$, $9H_2O$.

Dieses Salz krystallisierte aus einer Lösung, welche auf 1 Mol. Tellursäure 4 Mol. Arsensäure (AsO_4H_3) und 5.2 Mol. Natriumhydroxyd enthielt (vergl. das entsprechende Phosphat S. 59).

Es bildet sehr kleine, stets zusammengewachsene sechsseitige Täfelchen.

Analyse.

Die Arsensäure wurde, wie bei den Phosphaten (S. 56) beschrieben, durch Titration mit Uranylacetatlösung bestimmt. — Das Filtrat vom Tellur, das wie bei den vorhergehenden Salzen mit schwefliger Säure abgeschieden wurde, lieferte nach Beseitigung des Arsens durch Erhitzen des Verdampfungsrückstandes mit Ammoniumchlorid das Alkali.

I. 0.1607 g Salz verbrauchten 6.1 ccm Uranlösung (1 ccm = 0.00713 g As_2O_5) = 27.0 % As_2O_5.
0.3804 g Salz lieferten 0.1088 g Te = 39.4 % TeO_3.

II. 0.1387 g Salz verbrauchten 9.0 ccm Uranlösung (1 ccm 0.00399 g As_2O_5) = 25.9 % As_2O_5.
0.4436 g Salz lieferten 0.1292 g Te = 40.1 % TeO_3.
Dieselbe Substanz lieferte 0.1467 g Na_2SO_4 = 14.4 % Na_2O.

Berechnet für $As_2O_5, 2TeO_3, 2Na_2O, 9H_2O$:		Gefunden: I.	II.
As_2O_5	26.51 %	27.0	25.9
TeO_3	40.48	39.4	40.1
Na_2O	14.32	—	14.4
H_2O	18.69	—	—
	100.00		

2. Ammoniumtellurdiarsenat, $As_2O_5, TeO_3, 2(NH_4)_2O, 4H_2O$.

Man löst zur Darstellung dieses Salzes 1 Mol. Tellursäure und 4 Mol. Monoammoniumarsenat bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig Wasser und fügt entweder 4 Mol. Ammoniak oder soviel davon hinzu, daſs die Flüssigkeit gegen Lackums neutral reagiert (vergl. die Darstellung des entsprechenden Tellurphosphats S. 61). Stellt man diese Lösung in einen Exsikkator, so scheidet sich nach einiger Zeit das Ammoniumtellurdiarsenat aus.

Über die Krystallform berichtet Herr STEPHANOWITSCH:

„Triklin, isomorph mit dem Ammoniumtellurdiphosphat (S. 62).

$$a : b : c = 0.7241 : 1 : 0.7468.$$

$$\alpha = 90^\circ\,34'; \ \beta = 94^\circ\,7'; \ \gamma = 92^\circ\,17'.$$

Komb. $\{011\}, \{0\bar{1}1\}, \{110\}, \{1\bar{1}0\}$.
Habitus gleich dem des Phosphats.“

Analyse.

I. 0.0984 g Substanz verbrauchten 5.4 ccm Uranlösung (1 ccm = 0.00713 g As_2O_5) = 39.2 % As_2O_5.
0.4392 g Substanz lieferten 0.0963 g Te = 30.2 % TeO_3.
0.7042 g Substanz verbrauchten 48.3 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 17.9 % $(NH_4)_2O$.

I. a) 0.2298 g Substanz verbrauchten 22.8 ccm Uranlösung (1 ccm = 0.00399 g As_2O_5) = 39.6 % As_2O_5.

Berechnet für $As_2O_5, TeO_3, 2(NH_4)_2O, 4H_2O$:		Gefunden: I.	I. a)
As_2O_5	39.52 %	39.2	39.6
TeO_3	30.18	30.2	—
$(NH_4)_2O$	17.92	17.9	—
H_2O	12.38	—	—
	100.00		

3. **Ammoniumtellurtriarsenat**, $3As_2O_5, 2TeO_3, 4(NH_4)_2O, 11H_2O$. Zur Darstellung des Salzes löst man 1 Mol. Tellursäure und 4 Mol. Monoammoniumarsenat in der eben hinreichenden Menge Wasser und fügt 1 Mol. Ammoniak hinzu.

Über die Krystallform teilt Herr STEPHANOWITSCH folgendes freundlichst mit:

„Die Krystalle, mit denen des Ammoniumtellurtriphosphats (S. 63) isomorph, haben denselben Habitus, gestatteten aber nur wenige angenäherte Messungen, aus denen das Achsenverhältnis nicht berechnet werden konnte.“

Analyse.

I. 0.1006 g Substanz verbrauchten 6.7 ccm Uranlösung (1 ccm = 0.00713 g As_2O_5) = 47.5 % As_2O_5.

0.4348 g Substanz lieferten 0.0782 g Te = 24.7 % TeO_3.

0.4768 g Substanz verbrauchten 25.8 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 14.1 % $(NH_4)_2O$.

I. a) 0.1180 g Substanz verbrauchten 7.8 ccm Uranlösung (Titer wie oben) = 47.2 % As_2O_5.

0.5830 g Substanz verbrauchten 33.2 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure = 14.8 % $(NH_4)_2O$.

Berechnet für $3As_2O_5, 2TeO_3, 4(NH_4)_2O, 11H_2O$:		Gefunden: I.	I. a)
As_2O_5	47.65 %	47.5	47.2
TeO_3	24.26	24.7	—
$(NH_4)_2O$	14.40	14.1	14.8
H_2O	13.69	—	—
	100.00		

Die dem **Kalium- und Rubidiumtellurphosphat** (mit 4.5 Mol. H_2O, S. 57) entsprechenden **Tellurarsenate** konnten nicht rein erhalten werden; sie krystallisierten in Krusten und überdies

erst, wenn die betreffenden Lösungen sehr konzentriert geworden waren, so dafs sich dann meistens gleichzeitig auch Arsenat ausgeschieden hatte.

IV. Konstitution der beschriebenen Salze.

Was die Konstitution zunächst der Tellurjodate betrifft, so wird man wohl annehmen können, dafs sie derjenigen der übrigen Verbindungen der Jodsäure mit Säuren der 6. Gruppe analog ist. BLOMSTRAND[1] sieht diese Salze, wie die sauren Jodate, so entstanden an, dafs sich 1 Mol. der betreffenden Säure, z. B. der Molybdänsäure, an 1 Mol. Jodat unter Aufrichtung von 1 Atom doppelt an das Jod gebundenem Sauerstoff anlagert:

```
   O         O             O     O
   ‖         ‖             ‖     ‖
RO—J  +  HO—Mo—OH  =  RO—J—O—Mo—OH.
   ‖         ‖             |     ‖
   O         O             OH    O
 Jodat  Molybdänsäure     Molybdänjodat
```

Durch die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit der Molybdänjodate gelangten ROSENHEIM und LIEBKNECHT[2] gleichfalls zur BLOMSTRAND'schen Auffassung dieser Salze.

Die Tellurmonojodate, J_2O_5, $2TeO_3$, R_2O, nH_2O, wären dementsprechend zu formulieren:

```
   O         O             O     O
   ‖         ‖             ‖     ‖
RO—J  +  HO—Te—OH  =  RO—J—O—Te—OH
   ‖         ‖             |     ‖
   O         O             O     O
 Jodat   Tellursäure     Tellurmonojodat
```

In den Tellurmonojodaten enthält die Tellursäure nach dieser Auffassung noch eine freie Hydroxylgruppe; diese könnte mit einem weiteren Mol. Jodat reagieren. Fände dies, wie beim Kaliumsalz, statt, so gelangte man zu dem von uns erhaltenen Kaliumtellurdijodat, J_2O_5, TeO_3, K_2O, $3H_2O$, welches ganz symmetrisch gebaut wäre:

```
   O     O         O            O     O     O
   ‖     ‖         ‖            ‖     ‖     ‖
KO—J—O—Te—OH  +  J—OK  =  KO—J—O—Te—O—J—OK.
   |     ‖         ‖            |     ‖     |
   OH    O         O            OH    O     OH
 Kaliumtellur-   Kalium-        Kaliumtellurdijodat
  monojodat       jodat
```

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **40** (1889), 305.
[2] *Ann. Chem.* **308** (1899), 48.

Ebenso, wie die Tellurjodate, könnte man auch die Tellurphosphate und -arsenate ansehen. Nur ist es hier nicht möglich anzunehmen, dafs die Tellursäure sich unter Aufrichtung doppelt an den Phosphor gebundenen Sauerstoffs an die Phosphate anlagert, sondern man müfste sich etwa wie FRIEDHEIM[1] den Vorgang so vorstellen, dafs eine Hydroxylgruppe des Phosphats mit einer solchen der Tellursäure unter Wasseraustritt reagiert, d. h. dafs eine einfache Salzbildung stattfindet, wobei ein Teil die Base, den anderen die Säure repräsentiert. Die Frage, welcher Teil dabei als Säure und welcher als Base funktioniert, hängt besonders davon ab, wie sich das Metall auf beide Säuren verteilt, und da man hierüber nur Vermutungen haben kann, bleibt sie offen.

Das einfachste der beschriebenen Salze ist das Natriumtellurmonophosphat, P_2O_5, $2TeO_3$, $2Na_2O$, $9H_2O$. Dieses könnte als sekundäres Natriumphosphat betrachtet werden, dessen noch freie Hydroxylgruppe mit einer solchen von 1 Mol. Tellursäure reagiert hat:[2]

$$O=P\begin{matrix}-ONa\\-ONa\\-OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO-Te\end{matrix}\begin{matrix}=O\\=O\\-OH\end{matrix} = O=P\begin{matrix}-ONa\\-ONa\\-O-\end{matrix}Te\begin{matrix}=O\\=O\\-OH\end{matrix}.$$

Das Ammoniumtellurdiphosphat, P_2O_5, TeO_3, $2(NH_4)_2O$, $4H_2O$ wäre dann so entstanden zu denken, dafs beide Hydroxylgruppen eines Mol. Tellursäure mit je 1 Mol. sekundären Ammoniumphosphates reagiert haben:

$$O=P\begin{matrix}-ONH_4\\-ONH_4\\-OH\end{matrix} + HO-Te\begin{matrix}=O\\=O\\-OH\end{matrix} + \begin{matrix}H_4NO-\\H_4NO-\\HO-\end{matrix}P=O.$$

Dieses symmetrische Salz entspricht dem oben (S. 67) besprochenen Kaliumtellurdijodat.

Beim Kaliumtellurdiphosphat, P_2O_5, TeO_3, $1.5K_2O$, 4.5 bezw. $17.5H_2O$, hätte dann fernerhin die eine Hydroxylgruppe eines Mol. Tellursäure mit einer solchen eines Mol. primären Kaliumphosphats,

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **6** (1894), 273.

[2] Ebenso berechtigt wären noch einige andere Annahmen, so z. B. diejenige, dafs 1 Mol. primäres Phosphat mit 1 Mol. primären Tellurates sich verbunden habe.

die andere mit einer solchen von einem Mol. sekundären Kaliumphosphats reagiert:

```
       — OK    ==O       KO —
O = P— OK    T ==O       HO — P = O.
       — OH + HO— e—OH + HO —
```

Dem sehr gut krystallisierenden Phosphormolybdänat von der Zusammensetzung P_2O_5, $5MoO_3$, $3K_2O$, $7H_2O$ legte FRIEDHEIM[1] die durch folgende Formel ausgedrückte Konstitution bei:

```
    O       O       O        O       O       O       O
    ||      ||      ||       ||      ||      ||      ||
KO—Mo—O—Mo—O—P—O—Mo—O—P—O—Mo—O—Mo—OK.
    ||      ||      |       /  \     |       ||      ||
    O       O      OK    KO    OK   OK      O       O
```

Hier wäre somit der Fall, dafs 1 Mol. der Säure des sechswertigen Elementes, nämlich der Molybdänsäure, 2 Mol. Phosphat bindet, bereits realisiert; nur hätte sich jedes Mol. Phosphat aufserdem noch mit 1 Mol. des sauren Molybdänats

```
     O      O
     ||     ||
KO—Mo—O—Mo—OH
     ||     ||
     O      O
```

verbunden, während bei dem Ammoniumtellurdiphosphat lediglich sekundäres Phosphat sich mit der Tellursäure vereinigt hätte. Dieser Fall ist demnach der einfachere.

Das Ammoniumtellurtriphosphat, $3P_2O_5$, $2TeO_3$, $4(NH_4)_2O$, $11H_2O$ enthält 3 Mol. Phosphat auf 1 Mol. Tellursäure. Hier hätten von der hydroxyliert gedachten Tellursäure 3 Hydroxylgruppen mit je 1 Mol. Phosphat reagiert:

```
    O==                  ==O                ==O
H4NO— P                T                   P —OH
H4NO—   —OH + HO—         —OH + HO  —      —ONH4

                  HO—      —OH + HO  — P ==O
                        e                  —OH
                                           —ONH4
```

[1] *Z. anorg. Chem.* 4 (1893), 292.

Von den diesen Phosphorsäureverbindungen durchaus entsprechenden Tellurarsenaten gilt das gleiche.

Wir sind in der Besprechung der Konstitution der beschriebenen Salze den bis jetzt über ähnliche Verbindungen geäufserten Ansichten gefolgt, wollen jedoch bemerken, dafs wir nicht verkennen, dafs diese nur hypothetisch sind und sich zur Zeit nicht beweisen lassen.

München, Laboratorium für angewandte Chemie der königl. Universität, 17. Juni 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1901.

Die Okklusion von Magnesiumoxalat durch Calciumoxalat und die Löslichkeit von Calciumoxalat.[1]

Von

THEODORE W. RICHARDS, CHARLES F. MC CAFFREY u. HAROLD BISBEE.[2]

Es ist bereits seit längeren Jahren bekannt, dafs bei der Fällung von Calciumoxalat nach der üblichen Methode im Laufe einer quantitativen Analyse auch Magnesiumoxalat mit niedergerissen wird. Diese Thatsache ist nur ein Spezialfall jener sehr allgemeinen Erscheinung, die man als „Begleitfällung" (concomitant precipitation) oder Okklusion bezeichnet, und bisweilen mit Hilfe der von VAN'T HOFF entwickelten Vorstellungen über „feste Lösungen" zu erklären versucht,[3] ohne dafs man jedoch tiefer in das Wesen dieses Vorganges eingedrungen wäre. Sowohl vom theoretischen als auch vom praktischen Standpunkte ist es von bedeutendem Interesse, über den Mechanismus dieser Klasse analytischer „Unregelmäfsigkeiten" Klarheit zu erhalten.

In einer früheren Mitteilung[4] hat der eine von uns es als wahrscheinlich hingestellt, dafs die Okklusion auf der Verteilung eines nicht dissoziierten Körpers zwischen der Lösung und der sich bildenden festen Substanz beruhe. Wenn dies zutrifft, so mufs die occludierte Menge eines Körpers direkt proportional sein der Konzentration seines nicht dissoziierten Anteiles in der Lösung.

Die Anwendung dieses Gedankenganges auf den vorliegenden Fall von Calcium und Magnesium schien eine weitere Förderung der Theorie des allgemeinen Problemes zu ermöglichen und aufserdem konnte dadurch vielleicht eine vorteilhaftere Methode zur

---

[1] Gleichzeitig in den *Proc. Am. Acad.* veröffentlicht.

[2] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[3] SCHNEIDER, *Zeitschr. phys. Chem.* **10** (1892), 425.

[4] RICHARDS, *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 383.

Trennung der beiden Körper gewonnen werden. — Da das Magnesium zusammen mit dem Calcium in Form des Oxalates ausfällt, so müſste — falls die angegebene Hypothese richtig ist — die Quantität des okkludierten Körpers bestimmt werden durch die Konzentration des in der Lösung vorhandenen nicht dissoziierten Magnesiumoxalates. Nach dem Gesetz der Massenwirkung und der Dissoziationstheorie kann diese Konzentration vergröſsert werden durch Zusatz eines der beiden Ionen im Überschuſs, sie kann verringert werden durch Zusatz eines groſsen Überschusses anderer z. T. dissoziierter Körper,[1] besonders solcher, welche mit Magnesium oder Oxalsäure komplexe Ionen oder nicht dissoziierende Verbindungen bilden.

Ein sehr wirksames Mittel zur Herabsetzung der Konzentration des (undissoziierten) Magnesiumoxalates, d. h. also zur Verminderung der Okklusion müſsten Wasserstoffionen sein, weil diese das Oxalsäureion in Anspruch nehmen und infolgedessen die Dissoziation des nicht gespaltenen Magnesiumoxalates veranlassen.

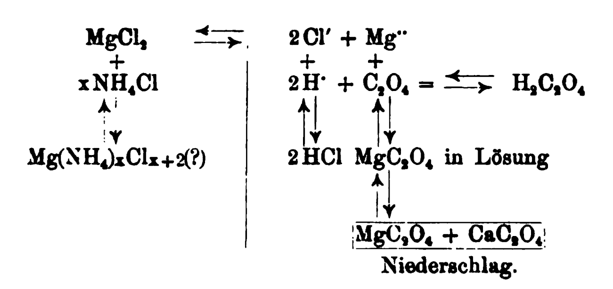
Ein anderes wirksames Verfahren würde darin bestehen, daſs die Konzentration der Ammonsalze in der Lösung vergröſsert wird; diese wirken nämlich nicht nur in derselben Weise wie andere teilweise dissoziierte Salze, sondern sie bilden auſserdem bekanntlich auch komplexe Verbindungen mit dem Magnesium. Hierdurch wird ein Teil der Magnesiumionen und damit auch nicht dissoziiertes Magnesiumoxalat aus der Lösung entfernt.

Eine dritte Maſsnahme, die zur Herabsetzung der Magnesiumoxalatkonzentration dienen kann, besteht darin, daſs man die Lösung verdünnt. Hierdurch wird die vorhandene Menge des nicht dissoziierten Oxalates vermindert, und zwar fällt die Konzentration desselben in stärkerem Maſse als proportional der Verdünnung. — Diese verschiedenen Mittel zur Herabminderung der Oxalatkonzentration — ausgenommen das zweite — wirken auf das Calciumoxalat ähnlich wie auf das Magnesiumoxalat, wenn auch in schwächerem Maſse, da ersteres weniger löslich ist als letzteres. Calcium hat keine so groſse Tendenz zur Bildung von komplexen Verbindungen mit Ammonsalzen wie das Magnesium.

Diese Beziehungen können teilweise wiedergegeben werden durch das folgende Schema, bei dem allerdings nicht der Versuch gemacht ist, in exakter Weise die Ionisation des Magnesium — Ammoniumkomplexes darzustellen.

---

[1] Vergl. Arrhenius, *Zeitschr. phys. Chem.* **31** (1899), 198.



Betrachtet man die älteren Arbeiten auf diesem Gebiete, so findet man, daſs die meisten der bekannten Thatsachen unsere Hypothese stützen. Fresenius[1] zeigte durch einige Versuche, die am Schlusse des zweiten Bandes seiner „Quantitativen Analyse" angeführt sind, daſs das Gewicht des bei der Fällung erhaltenen Calciumniederschlages bei gröſserer Verdünnung geringer war; daſs es auſserdem abnimmt, wenn ein Überschuſs von Ammoniumhydroxyd oder Ammoniumchlorid vorhanden ist. Bei Gegenwart von Essigsäure zeigte der Niederschlag ein zu geringes Gewicht; bei groſsem Überschuſs von Oxalat dagegen in alkalischer Lösung wurden zu hohe Werte gefunden. Fresenius behandelte das Problem in rein empirischer Weise, da die heute leitende Hypothese noch nicht vorhanden war. Er kam nicht darauf, den Einfluſs einer schrittweisen Fällung in stark saurer Lösung zu studieren.

Die meisten Verfasser von Handbüchern der quantitativen Analyse haben Fresenius' Methode der doppelten Fällung acceptiert und die neuere Litteratur über diesen Gegenstand ist auſserordentlich spärlich. In einer Arbeit, von der mir nur ein Auszug zugänglich war, weist Hefelmann[2] darauf hin, daſs es zur Erzielung brauchbarer Resultate notwendig ist, die Fällung in verdünnter Lösung vorzunehmen; andere bemerkenswerte Notizen über diesen Gegenstand konnten in den Zeitschriften nicht aufgefunden werden. Eine gute Methode, die H. P. Talbot vorschlug, die aber nicht in die periodische Litteratur gekommen ist, wird später noch erwähnt werden.

Für unsere Versuche wurden Calciumchlorid und Magnesiumchlorid oder -sulfat gesondert von hohem Reinheitsgrade hergestellt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Nitrats wurde das Calcium von den gewöhnlichen Verunreinigungen befreit, sodann wurde es

[1] Fresenius, Quantitative Analyse 2 (1877—1887), 821.
[2] *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 401.

durch reines Ammoniumkarbonat als Karbonat gefällt. Durch Auflösen dieses Materiales in Salzsäure wurden von Zeit zu Zeit Standlösungen hergestellt, deren Gehalt sehr sorgfältig durch Fällung mit Ammonoxalat nach der weiterhin zu beschreibenden Methode festgestellt wurde. — Magenesiumchlorid und -sulfat wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren gut gereinigt; sodann wurde durch Versuche festgestellt, dafs sie frei von Calcium waren. Die Magnesiumlösungen waren in ihrem Gehalte ungefähr äquivalent mit den Calciumlösungen. — Das Ammonchlorid wurde hergestellt durch Einleiten von reinem Ammoniakgas in frisch hergestellte Salzsäure. Die Oxalsäure war besonders gereinigt und ebenso wurde alles benützte Ammoniak frisch in Platingefäfsen hergestellt.

Um zu zeigen, wie grofse Verbesserungen durch die aufeinanderfolgende Einführung der oben vorgeschlagenen Mittel zu erzielen wären, wurden zuerst einige Versuche in der primitivsten Form ausgeführt, welche zeigten, wie grofs die Fehler bei dieser Fällung werden können. Zu einem neutralen Gemisch von je 25 ccm der Magnesium- und der Calciumlösung, welches auf 200 ccm verdünnt war, wurde ein Überschufs von Ammonoxalat hinzugefügt, jedoch ohne Zusatz von Ammonchlorid oder von Säure. Die zwei auf diese Weise erhaltenen Niederschläge wurden bei sehr hoher Temperatur bis zu konstantem Gewichte erhitzt. Die folgende Tabelle giebt die Resultate:

Fällung ohne jede Vorsichtsmafsregel.

Nr. des Versuches	Gewicht des geglühten Niederschlages	Gew. des angew. CaO (bestimmt in Parallelversuchen)	Differenz: Mitgefälltes MgO	Fehler
1.	0.2743	0.2358	0.0385	+16.4 %
2.	0.2597	0.2358	0.0239	+10.1 %
			Im Mittel:	+13.3 %

Der nächste Schritt war die Prüfung des Einflusses, den die Salzsäure — oder besser gesagt, die Konzentration des Wasserstoffions — auf die Okklusion ausübt. Da nun aus einer sauren Lösung in diesem Falle nicht das gesamte Calcium gefällt werden konnte, so wurde eine gröfsere Quantität desselben angewendet, die Menge des Magnesiums blieb aber unverändert. 25 ccm der Magnesiumlösung und 75 ccm der Calciumlösung wurden mit 10 ccm

einer $^1/_1$-norm. Salzsäure versetzt und auf 200 ccm verdünnt. Zu dieser Lösung wurden in der Siedehitze 27 ccm einer $^1/_1$-norm. Oxalsäure gegeben zu der vorher 10 ccm Normalsalzsäure zugesetzt waren, um die Dissoziation derselben herabzumindern. Mehr als die Hälfte des Calciums wurde ausgefällt in Form schöner weifser Krystalle des Oxalats. Es ist bekannt, dafs diejenigen Körper, die am meisten zur Bildung von übersättigten Lösungen neigen, auch die gröfsten Krystalle bilden; aufserdem begünstigen die Bedingungen, die die Löslichkeit eines Niederschlages erhöhen, auch die Neigung zu Übersättigungserscheinungen. Aus diesem Grunde sind Niederschläge, die sich aus Lösungen bilden, in denen sie etwas löslich sind, schöner krystallinisch, als wenn sie sich in einer Flüssigkeit bilden, in der sie völlig unlöslich sind. Von dieser allgemeinen Regel bildet Calciumoxalat keine Ausnahme. —

Der leicht zu behandelnde Niederschlag wurde gesammelt, gewaschen, bei heller Rotglut bis zur Gewichtskonstanz geglüht, sodann wieder gelöst und gefällt, wieder geglüht und nochmals gewogen. Die unten verzeichneten Resultate zeigen, wie verhältnismäfsig gering die Okklusion von Magnesium bei diesem Niederschlag war.

Fällung in saurer Lösung.

Nr. des Versuches	Gew. des ersten Oxydes	Gew. des CaO nach der zweiten Fällung	Mitgefällte Menge MgO	Fehler
3.	0.4136	0.4100	0.0036	0.88 %
4.	0.4128	0.4087	0.0041	1.00 %
			Im Mittel:	0.94 %

Der mittlere Fehler hier beträgt nur $^1/_{14}$ von dem Fehler der ersten Versuchsreihe. Es wird also durch die Gegenwart der Säure die Okklusion beträchtlich eingeschränkt; dies steht mit den Folgerungen der Theorie durchaus im Einklang.

Es wurde nun der Einflufs von Ammonchlorid studiert. Ein neutrales Gemisch von je 25 ccm der Calcium- und der Magnesiumlösung wurde auf 200 ccm verdünnt, mit 2 g Ammonchlorid versetzt und mit ebensoviel Ammonoxalat, wie beim ersten Versuch, gefällt. Zwei Analysen gaben die folgenden Werte.

Fällung in Gegenwart von Ammonchlorid.

Nr. des Versuches	Gewicht der gefundene Oxyde g	Angewandte CaO g	Mitgefälltes MgO g	Fehler
5.	0.2376	0.2358	0.0018	0.77 %
6.	0.2364	0.2358	0.0006	0.25 %
			Im Mittel:	0.51 %

Ungefähr 1.1 mg Calciumoxyd wurden aus jeder dieser Lösungen durch Zusatz einer gröſseren Menge von Ammonoxalat ausgefällt.

Dieser Niederschlag, der erst nach einiger Zeit ausfiel, wurde nochmals gelöst und wieder ausgefällt, um ihn von Magnesium zu befreien. Die gesamte Menge von Magnesiumoxyd im ersten Niederschlage war ungefähr 1 %, betrug also etwas mehr als bei der Fällung aus saurer Lösung.

Diese Versuche zeigen, daſs durch Ammonchlorid die Tendenz des Magnesiumoxalats zum Niederfallen sehr vermindert wird, daſs das Ammonsalz aber andererseits — wenn auch in bedeutend geringerem Maſse — einen ähnlichen Einfluſs auf das Calciumoxalat ausübt. Je gröſser die vorhandene Menge von Ammonchlorid ist, um so gröſser muſs die Konzentration der Oxalationen sein, um das Calcium vollständig auszufällen, um so vollständiger wird aber auch das Magnesium in Lösung gehalten. Die Grenze für die noch mit Vorteil zuzusetzende Menge Ammonchlorid hängt ab von der Methode, nach der das Magnesium bestimmt werden soll; im allgemeinen wird eine Quantität Ammonchlorid zweckentsprechend sein, die das Zehnfache der Menge beträgt, welche dem vorhandenen Magnesium äquivalent ist.

Wie bereits ausgeführt ist, kann das geschilderte Verhalten des Ammonchlorids z. T. erklärt werden durch eine Wirkung, die durch andere Elektrolyte gleichfalls hervorgebracht werden könnte, z. T. beruht es auch auf der Bildung eines instabilen Komplexes. Die Existenz dieses letzteren ist hinreichend sicher gestellt durch die anderen Reaktionen des Magnesiums in Gegenwart von viel Ammonchlorid. Es ist wohl bekannt, daſs unter diesen Umständen viele der bekannten Reaktionen ausbleiben und daſs andere — wie etwa die Fällung von Ammoniummagnesiumphosphat — mehr Zeit zu ihrer Vollendung erfordern.[1]

[1] Vergl. Ostwald, Wiss. Grundl. der analytischen Chemie. S. 132.

Wenn thatsächlich die Okklusion proportional ist der Konzentration des nicht dissoziierten Magnesiumoxalats, so müfste durch einen vermehrten Zusatz von Ammoniumoxalat — sogar in Gegenwart von Ammonchlorid — das Gewicht des Niederschlages vermehrt werden.

Um dies zu prüfen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt, die sich von den zuletzt angeführten nur dadurch unterscheiden, dafs anstatt eines Grammes Ammonoxalat drei Gramm verwendet wurden.

Der Einflufs eines Überschusses von Ammonoxalat.

Nr. des Versuches	Gewicht der Oxyde g	Gew. des angew. CaO g	Menge des vorhandenen MgO g	Fehler
7.	0.2390	0.2358	0.0032	1.36 %
8.	0.2393	0.2358	0.0035	1.48 %
			Im Mittel:	1.42 %

Verdreifacht man also den Oxalatzusatz, so wird der Fehler ungefähr um 1/3 seines früheren Wertes gesteigert. Es ist nun zunächst überraschend, dafs der Zuwachs nicht beträchtlicher ist; dabei ist aber zu bemerken, dafs der Zusatz des Oxalates ziemlich langsam erfolgte, so dafs sich die Hauptmenge des Niederschlages bereits gebildet hatte, bevor ein grofser Überschufs des Fällungsmittels vorhanden war. Es kommt demnach im wesentlichen die im Augenblick der Fällung herrschende Konzentration des Magnesiumoxalats für die Verteilung in Betracht, weniger die Menge, welche später mit dem Niederschlage in Berührung ist. Wenn der Niederschlag bereits als fester Körper vorhanden ist, so mufs die Einwirkung auf die Oberfläche beschränkt bleiben, denn die Diffusion in feste Körper schreitet wegen ihrer starren Struktur nur aufserordentlich langsam vorwärts.

Es wurden nun eine Anzahl von Analysen ausgeführt, bei denen alle die Versuchsbedingungen kombiniert wurden, die eine vollständige Trennung der beiden Elemente begünstigen, während alle Bedingungen, die derselben ungünstig sind, vermieden wurden; dabei aber traten neue Schwierigkeiten auf. Es erschien wahrscheinlich, dafs bei schrittweiser Neutralisation einer sauren Lösung die Fällung des Calciumoxalats in einem Medium erfolgte, welches ein

Minimum von Magnesiumoxalat enthielt, so dafs der Niederschlag so frei wie möglich von Verunreinigungen wäre. Die Arbeitsweise war folgende: Zu einer Lösung, die in 200 ccm je 25 ccm der Calcium- und der Magnesiumlösung enthielt, wurden 3 g Ammonchlorid, 1.6 g Oxalsäure und soviel Salzsäure hinzugefügt, dafs das Calciumoxalat in Lösung blieb. Sodann wurde zu der Flüssigkeit unter stetem Rühren sehr langsam starkes Ammoniak hinzugegeben, bis ein Überschufs davon vorhanden war. Die genaue Neutralisation liefs sich gut kenntlich machen durch Zusatz von Methylorange.

Fällung durch konzentriertes Ammoniak.

Nr. des Versuches	Gewicht der gemischten Oxyde g	Gewicht des angew. CaO g	Gewicht des MgO g	Fehler
9	0.2373	0.2358	0.0015	0.6 %
10	0.2383		0.0025	1.1 „
11	0.2384		0.0026	1.1 „
12	0.2387		0.0029	1.2 „
			Im Mittel:	1.0 %

Aus der Mutterlauge konnte durch Zusatz von weiterem Ammonoxalat noch etwas Calcium abgeschieden werden; dies ist aber bereits in die oben angegebenen Mengen einbezogen. Offenbar zeigt sich in der vorliegenden Versuchsreihe keine Zunahme der Genauigkeit und der Grund hierfür ist auch nicht schwierig zu ermitteln. Das Ammoniak war so stark, dafs es lokal sofortige Neutralisation der Säure bewirkte; es kam hier also der für die Versuchsreihe mafsgebende Gedanke gar nicht zur Geltung, denn beabsichtigt war, eine schrittweise Neutralisation herbeizuführen, bei welcher hinreichend Zeit blieb, zur Abscheidung des in übersättigter Lösung vorhandenen Calciumoxalats.

Bei der folgenden Versuchsreihe wurde die doppelte Menge Oxalsäure verwendet; das zur Fällung benützte Ammoniak war aber weit weniger konzentriert.

(Siehe Tabelle, S. 79.)

Die Verdünnung des Ammoniaks hatte also den erwarteten günstigen Effekt. In Gegenwart von so viel Oxalat war die Lösung

Fällung mit verdünntem Ammoniak.

Nr. des Versuches	Gewicht der gemischten Oxyde g	Gewicht des angew. CaO g	Gewicht von MgO g	Fehler
13	0.2375	0.2358	0.0017	0.7 %
14	0.2374		0.0016	0.7 „
15	0.2369		0.0011	0.5 „
16	0.2380		0.0022	0.9 „
17	0.2379		0.0021	0.9 „
			Im Mittel:	0.74 %

natürlich praktisch frei von Calcium, so dafs aus diesem Resultat eine deutliche Verbesserung zu erkennen ist.

Es ist bereits erwähnt worden, dafs frühere Autoren feststellen konnten, dafs bei Verdünnung der ursprünglichen Lösung die Menge des okkludierten Magnesiums sich verringert. Diese Wirkung war leicht vorauszusehen auf Grund der Hypothese, dafs die Okklusion geregelt wird durch das Verteilungsgesetz. Die ältere Beobachtung wird verifiziert durch die beiden folgenden Versuche, bei denen ebenso gearbeitet wurde wie bei Nr. 13—17, so jedoch, dafs das Volumen nicht 200 ccm, sondern 800 ccm betrug.

Einflufs der Verdünnung.

Nr. des Versuches	Gewicht der gemischten Oxyde g	Gewicht des angew. CaO g	Gewicht des MgO g	Fehler
18	0.2369	0.2358	0.0011	0.42 %
19	0.2371		0.0013	0.54 %
			Im Mittel:	0.48 %

Auch hier war in der Mutterlauge Calcium nicht mehr nachweisbar; es ist also klar, dafs die Verdünnung vorteilhaft ist, da sie eine Verminderung des okkludierten Magnesiums von 0.74% auf 0.48% bewirkt. Die theoretische Herabsetzung auf weniger als ein Viertel des früheren Wertes konnte nicht erwartet werden, denn durch den Zusatz von Ammoniak von begrenzter Verdünnung wird ein Faktor eingeführt, für den man keine quantitative Korrektur anbringen kann.

Als die Untersuchung bis zu diesem Punkte gediehen war, fanden wir, daſs eine Fällungsmethode, die im wesentlichen mit dem oben beschriebenen Verfahren übereinstimmt, bereits von Professor H. P. TALBOT in seinem ausgezeichneten Werke über die Elemente der quantitativen Analyse[1] beschrieben ist. Soweit wir wissen, ist diese Methode sonst nirgends erwähnt. Da bei TALBOT keine Beleganalysen angeführt sind, so kam die hier beschriebene Untersuchung, die gänzlich unabhängig ausgeführt wurde, als Nachweis dafür genommen werden, daſs TALBOT's Verfahren als „Schnellanalyse" anwendbar ist.

Der wesentlichste Unterschied zwischen TALBOT's Methode und der unserigen besteht darin, daſs wir bedeutend gröſsere Quantitaten von Ammonoxalat verwenden, um die vollständige Ausfällung des Calciums zu sichern.

Nach dem Obigen ist es klar, daſs dieser groſse anfänglich vorhandene Überschuſs von Oxalat — obwohl für die quantitative Abscheidung des Calciums erforderlich — die Menge des occludierten Magnesiums vergröſsern muſs. Nun ist nach unserer ursprünglichen Hypothese dieser Überschuſs besonders schädlich, wenn er während der Fällung vorhanden ist, und andererseits ist er nur notwendig, um zu verhindern, daſs bei der Fällung Spuren von Calciumoxalat in Lösung bleiben. Es folgt hieraus, daſs es zweckmäſsig ist, auch die Oxalsäure nach und nach zuzufügen — mindestens aber in zwei Portionen, von denen die erste hinreicht, um die Hauptmenge des Calciums in Oxalat zu verwandeln, während durch die zweite die Löslichkeit der letzten Spuren desselben verringert wird. Nach diesem Gedanken wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Noch ein anderer Punkt war zu untersuchen: Die Zeitdauer, die für die vollständige Abscheidung des Calciums erforderlich ist. Es wurden deswegen, ähnlich wie oben angegeben, fünf Versuche ausgeführt und zwar mit Lösungen von je 0.1496 g Kalk und einer äquivalenten Menge Magnesia. Die einzigen Unterschiede bei diesen Versuchen waren die Zeiten, die zwischen Fällung und Filtration verflossen.

(S. Tabelle, S. 81.)

Bei den ersten beiden Versuchen (Nr. 20 und 21) setzten sich aus dem Filtrat bei zweistündigem Stehen noch Spuren von Calciumoxalat ab; bei den anderen dagegen blieb es auch nach mehreren

[1] TALBOT, Quantitative Analysis (MACMILLAN) 3. Ed., p. 42, (1899).

Einflufs der Zeitdauer zwischen Fällung und Filtration.

Nr. des Versuches		Gewicht des Niederschlages g	Fehler
20	Filtration nach $^1/_2$ Std.	0.1488	−0.53 %
21	„ „ $^3/_4$ „	0.1492	−0.27 „
22	„ „ 24 „	0.1501	+0.33 „
23	„ „ 48 „	0.1507	+0.73 „
24	„ „ 80 „	0.1511	+1.00 „
	Vorhandenes CaO	0.1496	

Tagen klar. Aus diesen 5 Versuchen lassen sich zwei Schlüsse ziehen. Erstens: Es sind für die Abscheidung der letzten wägbaren Spuren von Calciumoxalat — sogar bei Gegenwart von viel Ammonoxalat — mehrere Stunden erforderlich; zweitens: Nach der vollständigen Ausfällung des Calciums wird durch den Niederschlag Magnesiumoxalat absorbiert und zwar eine ziemlich konstante, wenn auch nicht sehr bedeutende Menge, selbst dann, wenn die Flüssigkeit selbst keinen Niederschlag absetzt. Das Magnesiumoxalat wird von dem Niederschlag langsam absorbiert oder darauf niedergeschlagen, auch nach der Fällung des Calciumsalzes.

Dieses weist auf eine andere Fehlerquelle bei der früheren Untersuchung hin; es waren nämlich die Lösnngen, welche alle vor dem Filtrieren 16 Stunden gestanden hatten, zu lange mit den Niederschlägen in Kontakt geblieben.

In einem Falle, wie der vorliegende ist, kann man grofse Genauigkeit nur erzielen durch immer steigende Annäherung; es schien deswegen der Mühe wert zu sein, wieder eine Reihe von genauen Analysen auszuführen, bei denen alle die Vorsichtsmafsregeln, die sich als notwendig erwiesen hatten, zur Anwendung kamen. Aus den dabei etwa auftretenden Differenzen konnte man denn ev. feststellen, ob noch eine andere, bisher nicht aufgefundene Fehlerquelle vorhanden wäre.

Es wurden zu diesen Versuchen, die zwei Jahre später als die erwähnten ausgeführt wurden, sehr reine Lösungen benützt, die frisch hergestellt waren. Alle Vorsichtsmafsregln, die vorstehend geschildert sind, wurden beachtet; zwei Versuchsreihen wurden ausgeführt, die eine mit reinen Calciumlösungen, die andere mit Lösungen von dem gleichen Calciumgehalt mit Zusatz einer äqui-

valenten Magnesiummenge. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Fällung von reinem Calciumoxalat.

(Volumen bei der Fällung = 200 ccm)

Nr. des Versuches	Zeitdauer der Digestion	Gewicht des CaO
25	3.5 Std.	0.3063
26	3.5 „	0.3064
27	3.5 „	0.3065
28	3.5 „	0.3064
	Im Mittel:	0.3064

Fällung von Calcium in Gegenwart von Magnesium.

(Volumen bei der Fällung = 500 ccm)

Nr. des Versuches	Zeitdauer des Digestion	Gewicht des CaO
29	2.5 Std.	0.3060
30	2.5 „	0.3060
31	3.5 „	0.3064
32	3.5 „	0.3066
33	3.5 „	0.3058
Mittel von Nr. 31—33:		0.3063

Die Übereinstimmung zwischen den zwei Mittelwerten ist sehr schlagend; sie beruht z. T. auf einer Kompensation der Fehler. Selbst aber wenn wir diese letzteren hinreichend berücksichtigen, so spricht das Resultat doch durchaus zu Gunsten der Hypothese, die zu den erwähnten Vorsichtsmafsregeln Veranlassung gab. Aus den Versuchen 29 und 30, die bei der Berechnung des Mittels nicht berücksichtigt wurden, geht hervor, dafs nach $2^1/_2$ Stunden noch eine Spur Calcium in Lösung ist.

Die Möglichkeit einer vollständig genauen Trennung des Calciums vom Magnesium ist durch diese Versuche nachgewiesen worden; es bleibt noch ein Punkt zu untersuchen. Beim Auswaschen der Calciumoxalatniederschläge wurde bemerkt, dafs das Waschwasser mit neutralem Silbernitrat stets eine schwache Opalescenz gab, welche sich in Salpetersäure klar löste. Andauerndes Waschen befreite das Oxalat nicht von diesem im Filtrat nachweisbarem Körper; derselbe mufste Calciumoxalat selbst sein. Kurz gesagt, Calciumoxalat schien in kochendem Wasser so beträchtlich löslich zu sein, dafs ein Einflufs auf die Genauigkeit einer Analyse zu befürchten war. Da genaue Bestimmungen über die Löslichkeit von Calciumoxalat in siedendem Wasser nicht aufzufinden waren, so war die nächste Aufgabe, diese Löslichkeit festzustellen.

Das Calciumoxalat wurde in der üblichen Weise gefällt und besonders sorgfältig ausgewaschen. Von demselben wurde eine Lösung bereitet, die zwar nicht mit Sicherheit gesättigt war, die

aber etwa dieselbe Konzentration hatte wie die beim Auswaschen entstehende Lösung; die Herstellung geschah in der Weise, daſs das Oxalatpulver in einer Platinschale fünfzehn Minuten lang mit Wasser bei der gewünschten Temperatur tüchtig durchgerührt wurde. Von den drei üblichen Methoden zur Analyse solcher Lösungen — gewichtsanalytische bezw. maſsanalytische Bestimmung oder Messung der elektrischen Leitfähigkeit — schien die volumetrische Bestimmung für den vorliegenden Zweck am besten geeignet zu sein. Die filtrierte Lösung wurde also mit einer ca. $^1/_{100}$-norm. Permanganatlösung titriert, von der 1 ccm 0.00062 g Calciumoxalat entsprach. Die Menge der Lösung — 0.12 ccm —, die erforderlich war, um die schwachrote Farbe hervorzurufen, wurde immer von dem insgesamt verbrauchten Volumen abgezogen. Bei jeder Analyse wurden genau 100 ccm Calciumoxalatlösung angewendet.

Von einer Anzahl in ähnlicher Weise durchgeführten Bestimmungen sind die folgenden Resultate typisch.

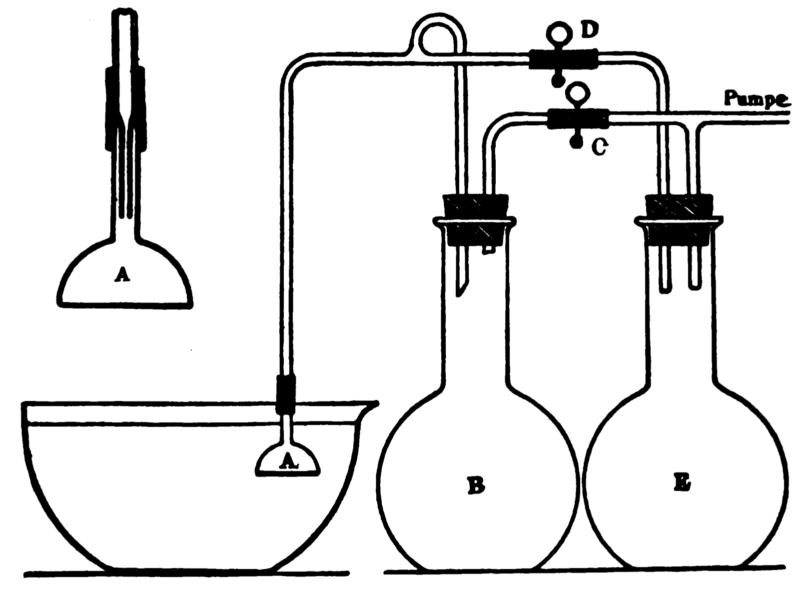
Löslichkeit von Calciumoxalat (Serie I).

Nr. des Versuches	Von 100 ccm Oxalatlösung verbrauchtes Volumen Permanganat	Gewicht des entsprechenden Calciumoxalates	Bemerkungen
		Temperatur = 90°	
34	1.86 ccm	0.00115	Frisches Filter; vollständig angefeuchtet;
35	1.81 „	0.00112	Dasselbe Filter wie vorher
36	1.81 „	0.00112	„ „ „ „
		Temperatur = 25°	
37	1.10 „	0.00068	Frisches Filter
38	1.06 „	0.00066	Dasselbe Filter wie vorher.

Die ersten durch das Filter laufenden Anteile schienen immer etwas mehr Calciumoxalat zu enthalten als die späteren Teile, wahrscheinlich deswegen, weil zuerst ganz feine Partikeln durch das Filter hindurchliefen, die zurückgehalten wurden, wenn das Filter sich etwas verstopft hatte. Die späteren Werte sind demnach wahrscheinlich die zuverlässigeren. Hieraus folgt, daſs heiſses Wasser leicht mehr als ein Centigramm Calciumoxalat pro Liter auflösen kann, während bei gewöhnlicher Temperatur annähernd 7 mg pro Liter gelöst werden. Diese Löslichkeit ist zu groſs, um bei genauem

Arbeiten aufser Acht gelassen zu werden. Es war deswegen wünschenswert, eine genauere Bestimmung der Löslichkeit an einer nach Möglichkeit gesättigten Calciumoxalatlösung vorzunehmen.

Zu diesem Zwecke mufste zunächst die Frage gelöst werden, wie man am besten die feinsten Partikeln zurückhalten kann. Es wurden die besten Filtrierpapiere von Schleicher und Schüll, Dreverhoff und anderen benutzt; sie gaben aber alle das oben erwähnte Resultat: es enthielt nämlich das zuerst durchlaufende



Filtrierapparat.

A ist das mit einer vierfachen Lage Filtrierpapier bedeckte Filter; *B* ist die Sammelflasche, die sich nur füllt, wenn *C* geöffnet und *D* geschlossen ist. *E* dient zur Aufnahme der zu verwerfenden Flüssigkeit.

Filtrat mehr Calciumoxalat, als die später durchlaufenden Teile. Wir arbeiteten schliefslich so, dafs wir vier Lagen Filtrierpapier benützten und mindestens $^1/_2$ Liter der durchlaufenden Flüssigkeit verwarfen, bevor wir eine Probe zur Analyse entnahmen. Die Filtration wurde mit Hilfe eines umgekehrten Platinfilters bewirkt, wie es J. P. Cooke[1] vorgeschlagen hat. Eine einfache aus Röhren und Hähnen zusammengesetzte Vorrichtung ermöglichte es, das zuerst durchlaufende Filtrat zu entfernen und nur das später Durchlaufende

[1] *Proc. Am. Acad.* 12 (1876), 124.

zu sammeln. Die filtrierte Flüssigkeit erschien auch in hellem Lichte durchaus klar. Die genannte Filtervorrichtung ermöglichte es, auch die filtrierende Flüssigkeit auf der gewünschten Temperatur zu erhalten. Die Substanz wurde bei höheren Temperaturen etwa 1 Stunde mit der Flüssigkeit digeriert; bei 25° blieb sie jedoch etwa $1^1/_2$ Stunde mit ihr in Berührung. Die Auflösung wurde in einer sehr grofsen Platinschale vorgenommen; die Flüssigkeit wurde in passender Weise vor der Aufnahme der Verbrennungsprodukte des Leuchtgases und anderer Verunreinigungen geschützt. Aus der vorstehenden schematischen Zeichnung des Apparates ergiebt sich alles Nähere.

Ebenso wie früher wurden für jede Titration 100 ccm der Lösung benutzt.

Es ist nicht absolut sicher, dafs diese Lösungen vollständig gesättigt waren; die geringeren Differenzen aber zwischen dem Gehalt dieser Lösungen und dem der früher hergestellten, bei denen die Digestion nur wesentlich kürzere Zeit gedauert hatte, machen es sehr wahrscheinlich, dafs ein aus dieser Quelle stammender Fehler geringer ist als die durch die Titration hervorgerufenen Ungenauigkeiten. Es wurde deswegen keine weitere Bestimmung ausgeführt.

Löslichkeit des Calciumoxalates (Serie II).

Nr. des Versuches	Von 100 ccm Lösung verbrauchtes Volumen Permanganat	Gewicht von CaC_2O_4 in 100 ccm Lösung
	Temperatur = 95°	
39	2.19 ccm	0.00136 g
40	2.18 „	0.00135 g
41	2.35 „	0.00146 g
42	2.28 „	0.00141 g
	Im Mittel:	0.00140 g
	Temperatur = 50°	
43	1.55 ccm	0.00096 g
44	1.56 „	0.00097 g
45	1.53 „	0.00095 g
46	1.52 „	0.00094 g
	Im Mittel:	0.000955 g
	Temperatur = 25°	
47	1.09 ccm	0.00068 g
48	1.11 „	0.00069 g
49	1.08 „	0.00067 g
	Im Mittel:	0.00068 g

Nach Abschlufs dieser Bestimmungen wurden Kohlrausch und Rose's[1] Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei niederen Temperaturen herangezogen; diese bestätigten die hier ganz unabhängig erhaltenen Resultate durchaus.

Bei 18° fanden Kohlrausch und Rose eine Löslichkeit von 5.9 mg pro Liter, während wir — durch Extrapolation — 6.0 mg fanden. Bei 40° sind die entsprechenden Zahlen 8.0 bezw. 8.4 mg. Der Umstand, dafs unsere Werte ein wenig höher sind, mag darauf zurückzuführen sein, dafs wir das gesamte, in der Lösung vorhandene Calciumoxalat ermittelten, während Kohlrausch und Rose nur den dissoziierten Anteil feststellen konnten. Nach der Tabelle auf S. 200 von Kohlrausch und Holborn's Buch (1898) kann diese Interpretation zur Erklärung der Differenz angenommen werden; in jedem Falle aber machen sie keinen Anspruch auf grofse Genauigkeit. Im Hinblick auf die neuere Ostwald'sche Arbeit[2] über die Oberflächenspannung fester Körper würde eine genauere Bestimmung als die unsere kaum irgend welchen Wert haben, wenn nicht Durchmesser und Form der festen Teile definiert sind.

Im Lichte all dieser Thatsachen erscheint es fraglos, dafs die Löslichkeit des Calciumoxalates hinreichend grofs ist, um beim Auswaschen gröfsere Vorsichtsmafsregeln zu erfordern, als im allgemeinen angewendet werden. Die gegebene Methode zur Verminderung der Löslichkeit besteht darin, dafs man es mit einer verdünnten Lösung von Ammonoxalat anstatt mit Wasser auswäscht. Die folgenden Versuche wurden angestellt, erstens um die Wirksamkeit dieser Vorsichtsmafsregel zu prüfen und zweitens, um den Gehalt einer neuen Chlorcalciumlösung festzustellen.

Es wurden zuerst mit einer genauen Pipette drei Portionen von je 25 ccm der Lösung abgemessen, die einzeln in der geschilderten Weise nach und nach gefällt wurden, und zwar bei einer Verdünnung von etwa 200 ccm. Vor der Filtration blieben sie sämtlich 4 Stunden stehen. Nach dem Glühen bei heller Rotglut bis zur Gewichtskonstanz wurden die folgenden Mengen Calciumoxyd erhalten: 0.3479, 0.3480 und 0.3480 g. Die beiden letzten Proben wurden darauf in Salzsäure gelöst und mit der äufsersten Sorgfalt nochmals mit Ammonoxalat gefällt; nunmehr wurden nach dem Glühen 0.3474 und 0.3475 g erhalten, was einem durchschnittlichen Verlust von

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 12 (1890), 234.

[2] Ostwald, *Zeitschr. phys. Chem.* 34 (1900), 498.

0.00055 g oder 0.16% entspricht. Wäre zum Auswaschen reines Wasser verwendet worden, so würde der Verlust wesentlich höher gewesen sein. Der Fehlbetrag kann veranlafst sein entweder durch unvollständige Fällung oder durch geringe Löslichkeit des Niederschlages im Waschwasser trotz des Zusatzes von Ammonoxalat oder endlich dadurch, dafs aufserordentlich kleine Teilchen mechanisch durch das Filter gelaufen sind. Was aber auch die Ursache sein mag, soviel ist klar, dafs dieser Fehlbetrag auch bei fast sämtlichen — wenn nicht bei allen — früheren Versuchen angerechnet werden mufste. Durch diese Korrektion würden aber die erhaltenen Resultate nicht so beträchtlich geändert werden, dafs die aus ihnen gezogenen Schlüsse zu modifizieren wären. In vielen Vergleichsfällen würden die zu vergleichenden Zahlen in derselben Weise beeinflufst werden.

Es war nun noch von Interesse, die soeben beschriebene Operation auch in Gegenwart von Magnesium auszuführen. Abgesehen von der Verdünnung waren die Versuchsbedingungen genau so, wie angegeben. In zwei Versuchen, bei denen die Fällung bei einem Volumen von 300 ccm stattfand, waren die Gewichte des erhaltenen unreinen Calciumoxydes 0.3491 bezw. 0.3489 g, d. h. es wurde durchschnittlich 1 mg oder 0.29% zu viel gefunden. Bei zwei anderen Versuchen mit einem Volumen von 600 ccm betrugen die erhaltenen Mengen 0.3486 bezw. 0.3483 g, es war also 0.13% Überschufs vorhanden.

Dieser Überschufs ist fast genau gleich dem unvermeidlichen Verlust bei der Filtration, so dafs also durch die okkludierte Magnesia fast genau die Menge des mechanisch verlorenen Kalkes ersetzt wird.

Die schwach verunreinigten Kalkproben aus den beiden letzten Versuchen (0.3486 und 0.3483 g) wurden nochmals gelöst und wieder als Oxalat ausgefällt; dieses wurde wie vorher mit Ammonoxalatlösung ausgewaschen. Die erhaltenen Oxydmengen wogen 0.3469 bezw. 0.3474 g, im Mittel also 0,34715 g, während die Mengen Kalk, die bei einer ähnlichen zweifachen Fällung — aber in Abwesenheit von Magnesium erhalten waren — im Mittel 0.34745, also 0.3 mg mehr wogen. Diese Differenz ist zu gering, um irgend welche Bedeutung zu haben; es ist deswegen der Schlufs zulässig, dafs aller Kalk, der überhaupt vorhanden war, gefällt wurde.

Aus diesen Versuchen geht klar hervor, dafs die im allgemeinen ausgeführte doppelte Fällung, bei der mit Sicherheit alles Magnesium

eliminiert wird, einen nicht zu vermeidenden Verlust an Kalk bedingt. Die einmalige Fällung drückt diese Gefahr auf ein Minimum herab und durch Kompensation zweier an und für sich sehr kleiner Fehler werden Resultate erhalten, die der Wirklichkeit sehr nahe kommen.

Die in der vorliegenden Arbeit gezogenem Folgerungen lassen sich folgendermafsen zusammenfassen.

1. Alle diejenigen Versuchsbedingungen, durch die die Menge des nicht dissoziierten Magnesiumoxalats in der Lösung vermindert wird, setzen auch die mit dem Calciumoxalat aus der Lösung niedergerissene Quantität Magnesiumoxalat herab.

2. Diese Erscheinung folgt mit Notwendigkeit aus der Annahme, dafs die „Okklusion" auf der „Verteilung" eines nicht dissoziierten Körpers zwischen der flüssigen und der sich bildenden festen Phase beruht.

3. Magnesiumoxalat wird auch auf dem bereits ausgefällten Calciumoxalat niedergeschlagen, wenn auch wesentlich langsamer als während der Bildung dieses Körpers. Deswegen darf man mit der Filtration nicht zu lange warten.

4. Calciumoxalat ist in reinem Wasser so stark löslich, dafs hierdurch bei genauen Analysen bedeutende Fehler veranlafst werden können.

5. Die Löslichkeit des Calciumoxalates kann herabgesetzt — wenn auch nicht völlig aufgehoben — werden durch einen Zusatz von Ammonoxalat zum Waschwasser.

6. Beachtet man alle diese Umstände, so kann man eine ziemlich genaue Trennung des Calciums vom Magnesium erreichen, wenn man folgende Details berücksichtigt: Das Magnesium soll in der Lösung nicht in gröfserer Konzentration als $^1/_{50}$-norm. vorhanden sein. Zu dem Lösungsgemisch wird ungefähr die zehnfach äquivalente Menge Ammonchlorid zugesetzt, ferner fügt man eine hinreichende Quantität Oxalsäure hinzu, um alles Calcium zu binden. Es ist zweckmäfsig, die Dissoziation der Oxalsäure vorher durch Zusatz ihrer drei bis vierfach äquivalenten Menge Salzsäure herabzudrücken. Zu der kochenden, durch einen Tropfen Methylorange gefärbten Lösung wird unter andauerndem Rühren langsam mit gelegentlichen Pausen sehr verdünntes Ammoniak hinzugefügt. Das Ende der Neutralisation soll erst etwa in einer halben Stunde erreicht werden.

Nach dem Neutralisieren wird ein grofser Überschufs von Ammonoxalat zu der Lösung gegeben und hierauf läfst man die Lösung etwa 4 Stunden stehen. Das ausgefällte Calciumoxalat wird sorgfältig mit ammonoxalathaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält das gesamte Magnesium bis auf 0.1—0.2 % und im Niederschlag ist das gesamte Calcium mit etwa dem gleichen Fehlbetrage.

7. Der Niederschlag, der sich sehr langsam in einer Lösung gebildet hat, in der er etwas löslich ist, zeigt deutlich krystallinische Struktur und ist wesentlich leichter zu handhaben, als bei sehr schneller Ausfällung. Diese Wirkung tritt allgemein ein; sie kann auch vielleicht in anderen Fällen dienlich sein.

Cambridge, Mass., Oktober 1897 bis Februar 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. April 1901.

Einige Bemerkungen zu der Abhandlung von H. P. Stevens über das Metathorium.[1]

Von

G. Wyrouboff.[2]

Es ist sehr zu bedauern, daſs Stevens die ausgedehnte Arbeit, die ich zusammen mit Verneuil über die kondensierten Oxyde im allgemeinen und insbesonders über die polymeren Thoroxyde veröffentlicht habe,[3] nicht berücksichtigt hat. Er würde sich dadurch viele Mühe und vielleicht auch Irrtümer erspart haben. Wir haben dort gezeigt, daſs die Fähigkeit, sich zu kondensieren, einer groſsen Anzahl von Oxyden zukommt, und zwar Oxyden der verschiedenartigsten Zusammensetzung, Monoxyden, Sesquioxyden, Bioxyden und sonstigen intermediären Oxyden.

Alle diese Körper spielen die Rolle eines zweiwertigen Radikals ohne Austritt von Wasser. Drei Eigenschaften sind ihnen allen gemeinsam: 1. Ihre Verbindungen mit Säuren gehören zu der Gruppe der „komplexen" Verbindungen, denn bei den Chloriden beispielsweise ist das Chlor nicht durch Silbernitrat nachweisbar. 2. Ihre Salze sind stets sauer; denn man kann leicht feststellen, daſs die Hälfte der Säure — wie gering auch immer die Menge derselben sein mag — durch ein Alkali gesättigt werden kann, ohne daſs Abscheidung von Oxyd stattfindet. 3. Ihre Sulfate sind stets unlöslich.

Der Körper, den man als Metathoriumoxyd bezeichnet hat, gehört zu dieser Kategorie von Oxyden. Wir haben ein Verfahren angegeben, um ihn sehr leicht aus dem Chlorid oder dem gewöhnlichen Nitrat ohne den Umweg über das Oxalat herzustellen. Wir haben auch gezeigt, daſs zwei verschiedene Verbindungen von ver-

[1] *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 41.

[2] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[3] *Bull. Soc. Chim.* [3] 21 (1899), 118.

schiedenem Grade der Kondensation existieren, welche man stets gleichzeitig erhält, die man aber ziemlich leicht trennen kann, weil die eine unlöslich ist in Wasser, welches $^1/_{10}$ seines Volumens an Salzsäure oder Salpetersäure enthält, während die andere erst gefällt wird, wenn man zu ihrer Lösung 50 % Säure hinzufügt.

Die Lösungen dieser Verbindungen als Chlorid oder als Nitrat sind vollständig durchsichtig, wenn sie vollständig frei sind von jeder Spur Schwefelsäure; jede geringste Menge von Schwefelsäure macht sie aber opalescent. Schliefslich haben wir durch einen direkten Versuch gezeigt, dafs das Oxyd $(ThO)_n$[1] sich mit der Säure ohne Austritt von Wasser vereinigt. (Wasserbestimmungen unter den von STEVENS benutzten Bedingungen sind offenbar illusorisch). Wir haben nämlich ein bekanntes Gewicht des bis zur Rotglut erhitzten Oxydes mit einem Überschufs von Salzsäure behandelt und dann bei 250° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Aus dem erhaltenen Gesamtgewicht einerseits und aus den bei der Analyse gefundenen Mengen Chlorwasserstoffsäure und Thoroxyd andererseits konnte man sich für die eine oder die andere der folgenden beiden Gleichungen entscheiden:

1. $(ThO)_n + 2HCl = (ThO)_{n-1}\ ThCl_2 + H_2O$
2. $(ThO)_n + 2HCl = (ThO)_n\ 2HCl.$

Der Versuch sprach ohne jeden Zweifel für die zweite Gleichung.

Man erkennt hieraus, dafs wir uns in mehreren Punkten mit STEVENS nicht im Einklang befinden, und zwar gerade in Punkten, denen gewisse Wichtigkeit zukommt, weil es sich um Eigenschaften und Reaktionen handelt, die nicht nur für das Thoroxyd charakteristisch sind, sondern für eine grofse aus sehr verschiedenartigen Oxyden bestehende Gruppe.

In Dingen der Wissenschaft ist jeder dem Irrtum preisgegeben; Herr STEVENS ist aber noch den Beweis dafür schuldig, dafs wir uns im Irrtum befunden haben.

[1] In dieser Abhandlung ist das Thorium zweiwertig angenommen. D. Red.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1901.

Litteraturübersicht.

Allgemeines.

Achter Jahresbericht des Komitees für die Atomgewichtsbestimmung, von F. W. CLARKE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23,** 90—95.)

Die Tabelle zeigt gegen die vorjährige nur beim Eisen eine Abweichung, für welches RICHARDS und BAXTER 55.89 fanden. Alle Zahlen sind natürlich auf Sauerstoff gleich 16 bezogen. *F. W. K.*

Untersuchungen über das Brechungsvermögen der Hydroderivate cyklischer Ketten, von G. PELLINI. (*Gazz. chim.* **31,** I, 1—18. 1901.)

Giebt es für den festen Aggregatzustand eine Regel, entsprechend der Avogadro'schen für die Gase? Einige Bemerkungen über die Härte der Metalle und Legierungen, von CARL BENEDICKS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36,** 529—538.)

Der Vf. findet, dafs Stoffe allgemein um so härter sind, je mehr Molekeln sie in der Volumeinheit enthalten, deshalb sind auch feste Lösungen (Legierungen, besonders abgeschreckte) durch Einflufs des osmotischen Druckes härter als Gemische (entmischte Legierungen.) *F. W. K.*

Thermochemische und thermodynamische Methoden, angewandt auf den Vorgang der Bildung von Mischkrystallen, von E. SOMMERFELDT. (Inauguraldissertation, Göttingen, 1900 (Sep. vom Vf.) und *Neues Jahrb. f. Mineralogie,* Beilageband **13,** 435—467.)

Kompressibilität der Lösungen, von GUINCHANT. (*Compt. rend.* **132,** 469—472.)

Dampfdrucke ternärer Gemische, von F. A. H. SCHREINEMAKERS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36,** 257—289.)

Über die spezifische Wärme von Lösungen, von KARL PUSCHL. (*Monatsh. Chem.* **22,** 77—87.)

Willkürliche Voraussetzungen und kühne Schlüsse führen den Vf. zur Annahme von „Hydraten" in Lösungen. *F. W. K.*

Ein Vorschlag zur Definition der Wärmekapazität, von TH. W. RICHARDS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36,** 358—360.)

Der Vf. schlägt vor, diejenige Wärmekapazität als Einheit zu wählen, welche durch ein Joule (10^7 Erg oder eine Wattsekunde) um 1^0 C. erwärmt wird. Diese Einheit soll als Erinnerung an JULIUS ROBERT MAYER ein „*Mayer*“ genannt werden. Die Abkürzung hierfür ist my, analog kmy für „Kilomayer“. Es ist:

Wärmekapazität von 1 kg Wasser bei 20^0 = 4.181 kmy,
Wärmekapazität von 1 kg Quecksilber . . = 0.139 kmy.

Etwas komisch wird die Bezeichnung „Kilomayer“ auf den Deutschen immerhin wirken. *F. W. K.*

Über amphotere Elektrolyte und innere Salze, von K. WINKELBLECH. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36,** 546—595.)

Das Dissoziationsgesetz der starken Elektrolyte, von O. SACKUR. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7,** 471—475.)

Beziehung zwischen der Dissoziationskonstante und dem Dissoziationsgrade eines Elektrolyten bei Gegenwart anderer Elektrolyte, von Y. OSAKA. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36,** 539—542.)

Versuche über die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur, von THORWALD MADSEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36,** 290—304.)

Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeit von Schwermetallniederschlägen auf elektrochemischem Wege, von CL. IMMERWAHR. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7,** 477—483.)

Graphische Thermodynamik elektrochemischer Prozesse (zur Erinnerung an HANNS LUGGIN), von F. HABER. (*Physik. Zeitschr.* **1,** 361—371.)

Über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen, von R. LUTHER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36,** 385 bis 404.)

Über Potentialbeeinflussung bei Oxydationsketten, von KARL SCHAUM. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7,** 483—484.)

Das Reduktionspotential von Sulfit wird auch durch beträchtliche Mengen Sulfat nicht zurückgedrängt, erst wenn sich Sulfat zu Sulfit wie 85 : 15 verhält, beginnt sich ein Einfluſs bemerkbar zu machen, der durch einen Tropfen Benzylalkohol beträchtlich vergröſsert wird, so daſs bei Gegenwart dieses Alkohols auch schon kleinere Sulfatmengen wirksam werden. *F. W. K.*

Über die Absorptionsspektren der Chloranilsäure, Bromanilsäure und ihrer Alkalisalze, von C. FIORINI. (*Gazz. chim.* **31,** I, 33—39. 1901.)

Chemische Wirkung des Lichtes, von G. CIAMICIAN und P. SILBER. (*Atti R. Acc. dei Lincei Roma* [5] **10,** I, 92—103, 1901.)

Anorganische Chemie.

Verflüssigung von Wasserstoff, von MORRIS W. TRAVERS. (*Phil. Mag.* [6] **1**, 411—423.)

Wasserstoff ist bei 200 Atmosphären Druck und — 80° noch ein vollkommenes Gas, indem es sich bei Ausdehnung ohne Arbeitsleistung nicht abkühlt. Bei Zimmertemperatur tritt bei der Ausdehnung ohne Arbeitsleistung sogar Wärme auf, so dafs Wasserstoff hier als übervollkommenes Gas erscheint. Unterhalb — 200° hat das Gas seine Vollkommenheit verloren, so dafs es hier durch Ausdehnung ohne Arbeitsleistung weiter abgekühlt werden kann. Kühlt man Wasserstoff durch bei 100 mm siedende Luft auf — 200° ab, so kühlt er sich, wenn er aus einem Ventil bei 200 Atmosphären ausströmt, nach dem LINDE'schen Prinzip progressiv weiter ab. So läfst sich flüssiger Wasserstoff in grofsen Mengen verhältnismäfsig billig herstellen und z. B. zur Trennung von Neon und Helium durch fraktionierte Destillation verwenden. *F. W. K.*

Darstellung von Chlor und Natriumchlorat und über Gewinnung von Phosphortrichlorid, von C. GRAEBE. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 645 bis 652.)

Zur Kenntnis des Überganges unterchlorigsaurer Salze in chlorsaure Salze, von F. FOERSTER. (*Journ. pr. Chem.* [2] **63**, 141—166.)

Chlor und Wasser reagieren bekanntlich (nach JAKOWKIN) nach folgender Gleichung:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Cl' + H^{\cdot} + HOCl.$$

Das Gleichgewicht wird zu Gunsten der unterchlorigen Säure verschoben, wenn $H^{\cdot}$ durch Acetate, Carbonate, Hypochlorite u. s. w. weggefangen wird. Die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Chloride verläuft wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$NaCl + 6\,HOCl = NaClO_3 + 3\,H_2O + 3\,Cl_2.$$

F. W. K.

Die elektrolytische Darstellung der überjodsauren Alkalien, von ERICH MÜLLER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 509—516.)

In alkalischer Lösung und unter Anwendung eines Diaphragmas gelingt die Perjodatdarstellung mit ziemlich guter Ausbeute. Die Ausbeute steigt mit der Erniedrigung der Temperatur und der Stromdichte, aber mit der Erhöhung des Alkaligehaltes. In einer Natronlauge von 1 % war die Ausbeute 6 %, in 2 %iger Lauge 16 %, in 4 %iger 25 % und in 8 %iger 26 %. *F. W. K.*

Eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons, von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 631—635.)

Das Gewicht des Ozons wurde direkt durch Wägung ermittelt, sein Volum in bekannter Weise durch Absorption mittels Terpentin. Als

Normalgewicht wurden zwischen 45.3 und 50.4 schwankende Werte gefunden, während die Formel O_3 das Normalgewicht 48.00 verlangt.

F. W. K.

Über das Hydrat des Sulfurylchlorids, von ADOLF BAEYER und VICTOR VILLIGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 736—738.)

Sulfurylchlorid bildet mit eiskaltem Wasser ein schön krystallisiertes Hydrat, das selbst bei Gegenwart von Natriumbicarbonat entsteht. Hieraus ist zu schliefsen, dafs das Hydrat keine Säure, sondern unverändertes, mit Krystallwasser krystallisiertes Sulfurylchlorid ist. Analoges gilt vielleicht von den Hydraten des Kohlendioxyds und des Schwefeldioxyds.

F. W. K.

Dampfdrucke wässeriger Ammoniaklösungen, von E. P. PERMAN. (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 46.)

Einflufs von Natriumsulfat auf den Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen, von E. P. PERMAN. (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 47.)

Der Verfasser hat die Dampfdrucke der Natriumsulfat enthaltenden Lösungen von Ammoniak zwischen 26 und 47° untersucht. Da die Kurven bei 33° (dem Umwandlungspunkte des Natriumsulfats) keinen Knick haben und auch sonst keinerlei Unregelmäfsigkeiten zeigen, so hält es der Verfasser für wahrscheinlich, dafs das Natriumsulfat nicht als Hydrat in Lösung ist. Es war wohl kaum ein anderes Resultat zu erwarten, denn der Knick in der Natriumsulfatlöslichkeitskurve ist doch eben auf eine Änderung des Bodenkörpers und nicht auf eine Änderung in der Lösung zurückzuführen. *F. W. K.*

Über die salpetrige Säure, von ADOLF BAEYER und VICTOR VILLIGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 755—762.)

Salpetrige Säure wird durch Hydroperoxyd glatt zu Salpetersäure oxydiert. *F. W. K.*

Entflammungstemperatur des Phosphors, von F. H. EYDMANN jr. (*Rec. trav. chim.* **19**, 401—407.)

Der Phosphor soll sich, entgegen früheren Angaben, unabhängig von der Konzentration des einwirkenden Sauerstoffs, konstant bei 45° entzünden, und zwar bei Anwendung feuchter Gase. *F. W. K.*

Über die Zusammensetzung des amorphen Phosphors, von F. FITTICA. (*Chem. Ztg.* **25**, 261.)

Über die Darstellung von antimonfreiem Arsen, von N. A. ORLOW. (*Chem. Ztg.* **25**, 290.)

Einwirkung von Wasserstoff auf Realgar und die umgekehrte Reaktion. Einflufs von Druck und Temperatur, von H. PÉLABON. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 774—777.)

Wird Realgar und Arsen gemischt in Wasserstoffatmosphäre erhitzt, so wird bis zu einem gewissen Gleichgewicht Schwefelwasserstoff gebildet. Wie zu erwarten stand, ist die Zusammensetzung der gasförmigen Phase zwar mit der Temperatur veränderlich, aber vom Druck und vom Mengenverhältnis der festen Phasen unabhängig. Ist von vornherein nur eine feste Phase vorhanden, so treten Abweichungen auf, die darauf hindeuten, dafs sich die festen Phasen begrenzt lösen. *F. W. K.*

Zusammensetzung und chemische Konstitution des arsenikhaltigen Gases der Tapeten, von P. BIGINELLI. (*Gazz. chim.* **31**, I, 58 bis 73, 1901.)

Über die Antimonsäure, von A. E. DELACROIX. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 288—289.)

Kupferantimoniate, von A. E. DELACROIX. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 289—290.)

Verschiedene Versuche mit Metallen und Kohlenoxyd, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, 303—305.)

Reduzierende Einwirkung von Kohlenstoff auf Metallverbindungen, von O. BOUDOUARD. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 282—287.)

Calciumcarbonat soll, mit Kohle auf 800° erhitzt, eine Mischung von 22% CO_2 und 78% CO geben, Baryumcarbonat ebenso 5% CO_2 und 95% CO, Baryumsulfat ebenso 17.1% CO_2 und 82.9% CO, Nickeloxyd ebenso 98.9% CO_2 und 1.1% CO u. s. w. Das können nur Zufallszahlen sein, denn wenn es sich um Gleichgewichte handelte, so müfste bei der Wechselwirkung von C, CO_2 und CO ein konstantes Verhältnis auftreten. *F. W. K.*

Löslichkeit des Quarzes in Natriumsilikatlösungen, von G. SPEZIA. (*Atti R. Acc. Scienze. Torino* **35**, 14.)

Durchleuchtung einiger Glassorten, von W. SPRING. (*Rec. trav. chim.* **19**, 339—349.)

Physikalisch-chemische Studien am Zinn, von ERNST COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 513—516.)

Es ist interessant, zu erfahren, dafs die Umwandlung des Zinns bei tiefer Temperatur, die „Zinnpest“, augenscheinlich schon dem ARISTOTELES bekannt war. *F. W. K.*

Physikalisch-chemische Studien an wässerigen Ammoniaklösungen.

Von

Franz Goldschmidt.

Mit 17 Figuren im Text.

I. Teil. Die Hydratation des Ammoniaks.

Einleitung.

Die Analogie der Ammonsalze mit den Salzen der Alkalimetalle ist eine vollkommene zu nennen. Dagegen steht das Verhalten des freien Ammoniaks als ausgesprochen schwache Base im schärfsten Gegensatz zu dem der Alkalihydroxyde. Die Frage nach dem Grunde dieser auffallenden Erscheinung beschäftigt die Chemiker schon seit längerer Zeit. Die nächstliegende Erklärung ist die Annahme eines weitgehenden Zerfalls von Molekeln des Hydrats unter Wasserabspaltung und Bildung von nichtelektrolytischem Ammoniak bezw. Amin. So würde NH_4OH zerfallen in NH_3 und H_2O, $N(CH_3)H_3OH$ in $N(CH_3)H_2$ und H_2O u. s. w. Beim Auflösen von Ammoniak bezw. von einem Amin in Wasser würde sich also eine umkehrbare Reaktion abspielen. Einerseits verbinden sich eine Molekel Wasser und eine Molekel Amin zu einer Molekel Hydroxyd, welches den Charakter einer Basis hat, also mit den aus ihm sich bildenden Ionen im elektrolytischen Gleichgewicht steht, andererseits würde dieses Hydroxyd in Amin und Wasser zerfallen. Es müfste sich demnach ein Gleichgewichtszustand einstellen zwischen Amin, Aminhydrat und Wasser. Die Gröfse der das Verhältnis von Ammoniak bezw. Amin zu Ammoniumhydroxyd bezw. Aminhydroxyd angebenden Gleichgewichtskonstante wäre dann mafsgebend für die Konzentration der elektrolytisch dissoziierbaren Verbindung in der Lösung. Es kann möglicherweise die elektrolytisch dissoziierbare Verbindung nur einen gewissen mehr oder weniger unbedeutenden Bruchteil der Gesamtkonzentration ausmachen. In diesem Falle würde der aus Leitfähigkeitsversuchen bestimmte Dissoziationsgrad nicht das Verhältnis der Ionenkonzentration

zur Konzentration des ungespaltenen Elektrolyten anzeigen, sondern das Verhältnis von Ionen zu ungespaltenem Elektrolyt + nicht hydratisierter Verbindung. Wir erfahren dann aus Leitfähigkeitsversuchen nichts über den wahren Dissoziationsgrad der elektrolytischen Verbindung. Denn wenn diese selbst nur in geringer Konzentration vorhanden ist, so kann trotz der geringen Ionenkonzentration doch ein beträchtlicher Bruchteil des Hydroxyds ionisiert sein. Dasselbe hätte dann den Charakter einer starken Base, wodurch die Analogien zwischen dem Ammoniumion und den Kationen der Kaliumgruppe eine vollkommene würde. Aus diesen Betrachtungen geht klar hervor, wie wichtig für die Beurteilung der Stärke des Ammoniaks eine Untersuchung der Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichtes zwischen Ammoniak, Wasser und Ammoniumhydroxyd sein mufs. Ergiebt sich für die Konstante k der Massenwirkungsgleichung:

$$NH_3 \cdot H_2O = k \cdot NH_4OH$$

ein grofser Wert, so existiert in der Lösung nur wenig des ionisierbaren Hydrats NH_4OH, und dann darf man das Ammoniumhydroxyd als stark dissoziiert, also als starke Base ansprechen.

Die eben gemachte Hypothese des Zerfalls von Aminhydroxyd in Nichtelektrolyt und Wasser erklärt übrigens auch, warum die quaternären Basen stark sein müssen. Aus ihrer Formel geht nämlich hervor, dafs eine Wasserabspaltung unmöglich ist, da alle Wasserstoffatome des Ammoniums substituiert sind. Daher könnte ein Zerfall ihrer Molekel nur unter Abspaltung von Alkohol, also durch Lösung einer Kohlenstoffstickstoffbindung stattfinden. Die spontane Lösung einer solchen Bindung widerspräche aber durchaus den auf organischem Gebiet gemachten Erfahrungen. In den meisten Fällen besitzen kohlenstoffreichere, höhere Homologe eine gröfsere Stabilität als die kohlenstoffarmen Anfangsglieder einer Reihe. Dies zeigt sich z. B. darin, dafs die Essigsäure eine recht stabile Verbindung ist, während die Ameisensäure mit grofser Leichtigkeit zerfällt. Auch in der Reihe zweibasischer Säuren zeigt sich ein analoges Verhalten.

In seinem grofsen Lehrbuch der allgemeinen Chemie (Bd. 2, Teil 2, S. 562) giebt Ostwald das Problem, welches die Auflösung eines Gases bietet, das mit dem Lösungswasser sich partiell vereinigt unter Bildung eines sich dissoziierenden Elektrolyten. Solche Fälle liegen aufser beim Ammoniak noch vor beim Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

Verstehen wir unter γ die Konzentration der Gasphase, unter g die Gesamtkonzentration des gelösten Gases, unter b die Konzentration des gebildeten Hydrats, unter d die Konzentration der aus dem Hydrat sich bildenden Ionen, so gelten folgende Beziehungen:

$$g - b = l\gamma, \tag{1}$$

$$g - b = k' \, (b - d), \tag{2}$$

$$\frac{d^2}{b - d} = k''. \tag{3}$$

Gleichung (1) drückt die durch das HENRY'sche Gesetz geforderte Proportionalität zwischen der Konzentration der Gasphase (γ) und der des unverändert gelösten Anteils ($g - b$) aus. Wir wollen die Konstante l als die wahre Henrykonstante bezeichnen, im Gegensatz zu dem Proportionalitätsfaktor h, der das Verhältnis der Konzentration der Gasphase zur Konzentration sämtlicher gelöster Bestandteile angiebt und den wir die scheinbare Henrykonstante nennen wollen.

Gleichung (2) giebt das Verhältnis von undissoziiertem Hydrat zu unverändert gelöstem Gas an. Wir nennen k' die Hydratationskonstante.

Das k'' der dritten Gleichung endlich, ist die elektrolytische Dissoziationskonstante des Hydrats. Ebensowenig wie l ist diese Gröfse ohne Kenntnis von k' direkt experimentell bestimmbar. Aus der Leitfähigkeit ergiebt sich nur eine Zahl, die wir mit scheinbarer Dissoziationskonstante bezeichnen wollen und deren Formulierung $\frac{d^2}{g - d}$ ist.

Substituiert man in Gleichung (2) $g - b$ aus der ersten, $b - d$ aus der dritten Gleichung, so folgt

$$l\gamma = \frac{k'}{k''} \cdot d^2$$

$$d \text{ ist also } = \sqrt{\frac{k''}{k'} \cdot l\gamma} \tag{4}$$

Ferner folgt aus Gleichung (3) $b = d + \frac{d^2}{k''}$.

Aus dieser Gleichung und aus Gleichung (1) folgt:

$$g - d - \frac{d^2}{k''} = l\gamma.$$

Setzt man den Wert aus Gleichung (4) für d ein, so folgt die von b und d freie Gleichung:

$$g = l\gamma\left(1+\frac{1}{k'}\right)+\sqrt{\frac{k''}{k'}\cdot l\gamma} = l\gamma\left(1+\frac{1}{k'}+\sqrt{\frac{k''}{k'l\gamma}}\right).$$

Die Zahl h, welche das Verhältnis $g:\gamma$ ausdrückt, ist die sogen. scheinbare Henrykonstante. Dieselbe hat also den Wert

$$h = l\left(1+\frac{1}{k'}+\sqrt{\frac{k''}{k'l\gamma}}\right).$$

Wir sehen, dafs h von der wahren Henrykonstante l um so weniger abweichen wird, je näher der Inhalt der Klammer dem Werte 1 kommt, d. h. je kleiner das zweite und das dritte Glied sind. Dies wird der Fall sein bei einer geringfügigen Hydratation und einer unbedeutenden Ionisation. Denn dann ist k' grofs und k'' klein, das zweite und dritte Glied deshalb gegen 1 zu vernachlässigen. Die von Ostwald aufgestellte Gleichung enthält 3 Unbekannte: l, k' und k''. Um k' kennen zu lernen, müfsten also l und k'' experimentell zu ermitteln sein, was nicht möglich ist; das Experiment führt immer nur zur scheinbaren Henrykonstante bezw. Dissoziationskonstante.[1]

Im Jahre 1899 versuchten Hantzsch und Sebaldt[2] der Lösung des Ammoniakproblems durch das Experiment näher zu treten. Sie stellten die oben erörterte Frage: „Ist der geringe elektrolytische oder der grofse nichtelektrolytische Dissoziationsgrad des Ammoniumhydroxyds die Ursache seiner geringen Hydroxylkonzentration, existiert also viel Ammoniumhydroxyd, welches wenig ionisiert ist oder existiert neben viel Ammoniak + Wasser wenig Ammoniumhydroxyd, welches wie starke Elektrolyte fast völlig in Ionen gespalten ist?"

Hantzsch und Sebaldt weisen zwar auf die Methode von Drude[3] zur Erkennung von Hydroxylgruppen aus der anomalen Dispersion im ultraroten Gebiet hin, äufsern aber Bedenken gegen die Anwendbarkeit derselben bei Stickstoffverbindungen, weshalb sie von ihrer Anwendung absehen.

Sie versuchen dem Problem durch Anwendung des Nernst'schen Verteilungssatzes näher zu kommen. Dieser Satz hat durch zahlreiche experimentelle Bestätigungen „den Charakter eines Gesetzes

[1] Im Sinne dieser Ausführungen sind auch die Schlüsse von Walker u. Cormack (*Trans. Chem. Soc.* **1900**, 13. 14) auf den Hydratationsgrad von CO_2 in Lösung zu korrigieren; man kann in der That allein aus den Leitfähigkeiten keinen Aufschlufs über solche Hydratationen gewinnen. R. Abegg.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 258; über den Zustand wässeriger Ammoniak und Aminlösungen.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **23** (1897), 304.

erhalten". Man ist deshalb mit den Verfassern berechtigt, aus einer Verschiebung des Teilungskoeffizienten bei stattfindender Beeinflussung des Systems auf eine Veränderung des verteilten Stoffes (oder, wie wir hinzusetzen müssen, des Lösungsmittels) zu schliefsen. Die Gröfse der Verschiebung giebt dann ein Mafs der Veränderung.

Da nach dem Massenwirkungsgesetz undissoziiertes Ammoniumhydroxyd und Ammoniak in proportionalen Mengen vorhanden sein müssen, also auch (NH_{3aq}[1] + NH_4OH) : NH_3 in einem konstanten Verhältnisse steht, so läfst sich nichts darüber aussagen, ob sich der konstante Teilungskoeffizient auf $NH_3 : NH_{3aq}$ bezieht oder auf $NH_3 : (NH_{3\,aq} + NH_4OH)$.

Von Interesse ist es aber, zu untersuchen, ob die Verteilung in normaler Weise durch isohydrische Beeinflussung der Ionenkonzentration des gelösten Amins beeinflufst wird. Hantzsch und Sebaldt haben daher die Verteilung nach Zusatz von starken Alkalien und von Chlorhydraten der betreffenden Base bei Ammoniak und Piperidin gemessen. Durch Zusatz von NaOH wurde, wie zu erwarten war, der Verteilungskoeffizient kleiner, d. h. die Wasserlöslichkeit der Base nahm ab. Dies war vorauszusehen, da durch die Hydroxylionen des NaOH die Ionisation der Base eine starke Zurückdrängung erfährt, also der undissoziierte Anteil wachsen mufs. Dagegen zeigten sich die Chlorhydrate seltsamerweise der Verteilung gegenüber wirkungslos. Ganz ähnliche Resultate erhielt auch W. Gaus,[2] welcher bei Zusatz einbasischer Ammonsalze zu Ammoniak sogar in einzelnen Fällen eine Tensionsabnahme fand. Das wesentlichste Resultat der Arbeit von Hantzsch und Sebaldt ist die Feststellung einer starken Abhängigkeit der Verteilung von Ammoniak und verschiedenen Aminbasen zwischen Wasser und Benzol von der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient hat negatives Vorzeichen. Die Wasserlöslichkeit nimmt also mit steigender Temperatur ab. Von einer gewissen Temperatur an bleibt der Verteilungskoeffizient konstant. Diese Thatsachen sind äufserst auffallend, da in der Mehrzahl aller Fälle das Verteilungsverhältnis nur sehr wenig von der Temperatur abhängig ist. Hantzsch und Sebaldt ziehen daraus den Schlufs, dafs bei tiefen Temperaturen in der wässerigen Phase Molekularverbindungen der Amine mit Wasser vorhanden sind, welche mit

---

[1] So soll in folgenden die Konzentration des im Wasser als freies (nicht hydratisiertes) NH_3 gelösten Ammoniaks bezeichnet werden.

[2] W. Gaus, diese Zeitschrift 25 (1900); ferner: Inaugural-Dissertation, Breslau 1900, S. 22.

steigender Temperatur zerfallen unter Freiwerden normaler Aminmoleküle, welche sich dann an der Verteilung zwischen Wasser und Benzol beteiligen können. Bei einer gewissen Temperatur ist die Anhydrisierung des Amins vollendet, der Verteilungskoeffizient wird konstant. Die Verfasser schreiben diesen Aminhydraten indifferenten Charakter zu.[1] Gegen die Auffassung der Hydrate als wahrer basischer Hydroxylverbindungen spricht der Umstand, daſs die Gröſse des Temperaturkoeffizienten in keiner Beziehung zur Stärke der betreffenden Basen steht, daſs zweitens auch an nichtbasischen Verbindungen, wie Eisenrhodanid, die Abhängigkeit des Teilungskoeffizienten von der Temperatur beobachtet worden ist und daſs drittens die Existenzfähigkeit indifferenter Hydrate bewiesen ist durch die Isolierung von Hydrazinhydrat[2] und Äthylendiaminhydrat, welche beide nicht den Charakter kaliartiger Basen tragen.

Das Auftreten eines Temperaturkoeffizienten der Verteilung läſst übrigens interessante Schlüsse über die Differenz der Lösungswärmen des Ammoniaks in den beiden Lösungsmitteln Wasser einerseits und Benzol oder Chloroform andererseits, zu, mithin auch über die Differenz der Mischungswärmen des kondensierten NH_3 mit den beiden Lösungsmitteln; denn die Mischungswärme ist die Differenz von Lösungs- und Kondensationswärme.

Aus thermodynamischen Gründen ist einleuchtend, daſs die Verteilung eines Stoffes nur dann unbeeinfluſst oder nur wenig beeinfluſst von der Temperatur vor sich gehen wird, wenn der Vorgang der Verteilung von gar keiner oder einer nur unbeträchtlichen Wärmetönung begleitet ist. Dies wird dann der Fall sein, wenn die Lösungswärme des Stoffes in beiden Lösungsmitteln von gleicher Gröſse ist. Besitzt die Verteilung einen Temperaturkoeffizienten, so müssen wir daraus schlieſsen, daſs die Verteilung mit dem Auftreten einer Wärmetönung, einer meſsbaren Verteilungs- oder Übergangswärme verknüpft ist. Dieser Schluſs ist selbstverständlich, wenn wir die für die Temperaturbedingung der Dampfdruckänderung geltende Gleichung in wohl angebrachter Verallgemeinerung auf die Verteilung ausdehnen. Die Verdampfung ist ja eigentlich nur ein Spezialfall der Verteilung, nämlich die Verteilung zwischen flüssiger Phase und Vakuum.

Die betreffende Gleichung lautet:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2}.$$

---

[1] l. c., S. 292. [2] Curtius und Schulz, *Journ. prakt. Chem.* **42**, 521.

Hierin bedeutet p den Dampfdruck, q die molekulare Verdampfungswärme, welche als dem System zugeführt im thermodynamischen Sinne positiv zu rechnen ist.

Bei Verallgemeinerung der Gleichung wird dann p zum Maſs der Verteilung überhaupt, also zum Verteilungskoëffizienten, q zur Verteilungs- oder Übergangswärme. Die Gröſse von q ist bedingt durch die Differenz der Lösungswärmen in beiden Lösungsmitteln. Die (zugeführt zu rechnende) Verteilungswärme wird negatives Vorzeichen haben, wenn der Stoff übergeht aus einem Lösungsmittel, in dem er sich mit geringer Wärmeentwicklung löst, in ein Lösungsmittel, in dem seine Lösungswärme groſs ist. Im umgekehrten Falle werden wir eine thermodynamisch positive = thermochemisch negative Verteilungswärme haben. Bei solchen Systemen wird natürlich nach dem Le Chatelier'schen Prinzip der Übergang in das Lösungsmittel mit geringer Lösungswärme durch Temperatursteigerung begünstigt werden, und dann werden wir einen negativen Temperaturkoeffizienten des Verteilungskoeffizienten $L : l$ haben, wenn L in diesem Ausdruck die Konzentration des Stoffes in dem Lösungsmittel bedeutet, in dem er sich mit groſser Lösungswärme löst, l die Konzentration in dem Lösungsmittel mit kleiner Lösungswärme.

Im speziellen Falle des Ammoniaks müssen wir aus den von Hantzsch und Sebaldt beobachteten Erscheinungen schlieſsen, daſs die Lösungswärme des Ammoniaks in Wasser viel gröſser ist, als in organischen Lösungsmitteln. Dies spricht für das Vorhandensein einer chemischen Reaktion mit dem Lösungsmittel, also einer Hydratisierung. Es stimmen mit dieser Annahme überein die folgenden thermochemischen Daten:

Für 1 g Ammoniak ist die Kondensationswärme nach Regnault	295 cal
Die Lösungswärme (in viel Wasser) nach Thomsen .	495 „
also die Mischungswärme von flüssigem NH_3 mit H_2O .	200 „

Diese beträchtliche Wärmetönung müssen wir als Hydratationswärme auffassen, die molekulare Hydratationswärme des Ammoniaks beträgt dann 3400 cal.

So wertvoll und interessant die Ergebnisse der Arbeit von Hantzsch und Sebaldt nun auch sind, so ist doch durch dieselben das eigentliche Ammoniakproblem, wie es die Verfasser selbst in der Einleitung zu ihrer Arbeit präzisieren, einer endgültigen Lösung noch nicht zugeführt worden.

Es erschien daher nicht überflüssig, einen neuen Versuch der Annäherung an das Problem zu wagen.

Die Ermittelung der Hydratationskonstante auf Grund der von Ostwald aufgestellten Gleichung stöfst, wie schon oben auseinandergesetzt, auf die Schwierigkeit, dafs l und k'' experimentell nicht zu ermitteln sind. Es handelt sich also darum, eine von diesen Gröfsen freie Gleichung aufzustellen. Dies gelingt durch Kombination zweier unabhängiger Massenwirkungsgleichungen, die man erhält, wenn man durch Veränderung der aktiven Masse des in der Hydratationsgleichung vorkommenden Wassers, welche Ostwald einfach, wie üblich, als konstant annimmt, die Bedingungen des Gleichgewichts variiert.

Ich nenne G die durch Titration gefundene Gesamtkonzentration der Lösung, NH_3 die Konzentration des Ammoniaks in der Gasphase, NH_{3aq} die Konzentration des unverändert gelösten Anteils, wobei der Index aq nur die Zugehörigkeit zur wässerigen Phase, dagegen in keiner Weise eine Hydratation andeuten soll, $NH_4^{\cdot}$ die Ionenkonzentration. Unter l ist die wahre Henrykonstante, unter k die Hydratationskonstante, unter c die experimentell gefundene „scheinbare" (s. o.) Dissoziationskonstante zu verstehen. Dann gelten die folgenden Beziehungen:

$$NH_{3aq} + NH_4OH = G - NH_4^{\cdot},$$

$$NH_4OH = \frac{NH_{3aq} \cdot H_2O}{k},$$

$$NH_{3aq} = l\,NH_3$$

$$l\,NH_3\left(1 + \frac{H_2O}{k}\right) = G - NH_4^{\cdot}.$$

Ferner gilt:

$$NH_4^{\cdot} \cdot OH' = [NH_4^{\cdot}]^2 = c(G - NH_4^{\cdot}),$$

$$G - NH_4^{\cdot} = \frac{[NH_4^{\cdot}]^2}{c},$$

also

$$\frac{k + H_2O}{k} = \frac{[NH_4^{\cdot}]^2}{l.c.NH_3}. \qquad \text{(I)}$$

In dieser Gleichung sind alle Gröfsen aufser l experimentell bestimmbar. NH_3 ergiebt sich aus Dampfdruck-, $NH_4^{\cdot}$ aus Leitfähigkeitsmessungen.

Variieren wir jetzt durch Auflösen eines chemisch indifferenten Stoffes, etwa Harnstoff, den Dampfdruck und somit die diesem proportionale aktive Masse des Wassers, so erhalten wir eine zweite der obigen (I) genau korrespondierende Gleichung. Nennen wir die

veränderte aktive Masse des Wassers — dieselbe wird dem Molenbruch entsprechend vermindert[1] — H_2O', so lautet die neue Gleichung:

$$\frac{k + [H_2O]'}{k} = \frac{[NH_4^{\cdot}]'^2}{l.c. NH_3'} \qquad \text{(II)}$$

$NH_4^{\cdot\prime}$ und NH_3', die durch die Auflösung des Harnstoffes veränderten Leitfähigkeits- und Dampfdruckgröfsen werden wieder durch das Experiment ermittelt.

Dividieren wir jetzt Gleichung (I) durch Gleichung (II), so erhalten wir:

$$\frac{H_2O + k}{H_2O' + k} = \frac{[NH_4^{\cdot}]^2 \cdot NH_3'}{[NH_4^{\cdot\prime}]^2 \cdot NH_3}. \qquad \text{(III)}$$

In dieser Gleichung sind alle Gröfsen aufser k experimentell bestimmbar, somit ein Weg zur Auffindung von k gewiesen.

An Stelle des Verhältnisses der Quadrate der Ionenkonzentrationen kann man unmittelbar das Verhältnis der Quadrate der direkt gemessenen Leitfähigkeiten einführen, ebenso können statt des Verhältnisses der Ammoniakkonzentrationen in der Gasphase unmittelbar die Dampfdrucke eingeführt werden, da der Druck eines Gases dem Volumen umgekehrt, also der Konzentration direkt proportional ist.

So lautet denn die vereinfachte Gleichung, in der p den Dampfdruck, λ die Leitfähigkeit bedeuten möge:

$$\frac{k + H_2O}{k + H_2O'} = \frac{\lambda^2 . p'}{\lambda'^2 . p}.$$

Um mit Hilfe dieser Gleichung den wahren numerischen Wert von k zu erfahren, bleibt allerdings eine Schwierigkeit zu überwinden. Dieselbe besteht darin, dafs die aktive Masse des Wassers auf Grund unserer heutigen Kenntnisse sich nicht in Einheiten molaren Konzentrationsmafses ausdrücken läfst. Wir wissen nicht, wie die Konzentration des chemisch aktiven Lösungsmittels in Massenwirkungsgleichungen auszudrücken ist. Beim Wasser tritt noch die besondere Komplikation hinzu, dafs dasselbe in beträchtlichem Mafse polymere Moleküle enthält; da der Assoziationsgrad unbekannt ist, läfst sich nicht einmal etwas Näheres über das Verhältnis dieser zu den einfachen Molekülen aussagen.

Es mufs noch bemerkt werden, dafs die lineare Proportionalsetzung der aktiven Masse des Wassers mit dem Dampfdruck nur

[1] Nernst, *Zeitschr. phys. Chem.* **11** (1893), 345.

statthaft ist für den Fall der Bildung eines Monohydrats, d. h. wenn nur eine Molekel Wasser in Reaktion tritt. Bildet sich ein Polyhydrat mit $n H_2O$, so tritt das Wasser in der Massenwirkungsgleichung in der n-ten Potenz auf. Die obige Gleichung ginge dann über in:

$$\frac{k + [H_2O]^n}{k + [H_2O']^n} = \frac{\lambda^2 p'}{\lambda'^2 p}.$$

A priori drängt aber nichts zur Annahme einer Polyhydratbildung, die Aufstellung obiger Gleichung (III) erscheint also zunächst als zulässig.

Da man keinen festen Anhalt für das Konzentrationsmaſs des Wassers hat, so scheint es vorteilhaft, die aktive Masse des reinen Wassers der mathematischen Einfachheit wegen mit 100 zu bezeichnen. Durch Ermittelung des wahren Wassergewichtes aus dem spezifischen Gewichte der Lösungen und Berechnung des Molenbruches sind dann die aktiven Massen der untersuchten Lösungen leicht festzustellen.

Dies willkürliche Konzentrationsmaſs kann, sobald nähere Aufschlüsse über die Natur des Lösungsmittels vorliegen, durch den wahren Wert ersetzt werden, so daſs sich aus dem mit seiner Hilfe bestimmten Werte von k dann mit Leichtigkeit der wahre numerische Wert der Hydratationskonstante durch Umrechnung finden läſst. Die experimentellen Daten wurden durch Dampfdruck- und Leitfähigkeitsmessungen an Ammoniaklösungen gefunden, denen zur Erniedrigung der aktiven Masse des Wassers Harnstoff in 2 Konzentrationen (normal und anderthalbfach normal) zugesetzt wurde. Untersucht wurden 3 Ammoniakkonzentrationen, ungefähr 0.5, 0.75 und 1 normal. Die Ausführung der Dampfdruckmessungen geschah nach der von Gahl[1] angegebenen Methode in der Modifikation von Gaus.[2]

Der Apparat glich im wesentlichen dem von Gaus benützten. Das zur Entwicklung des Knallgases benützte Voltameter wurde durch einen groſsen Gummistopfen verschlossen, der von den Zuführungsdrähten der Nickelelektroden durchbohrt wurde. Dieser Verschluſs gewährleistet vollkommene Gasdichtigkeit, während bei dem zuerst angewendeten Korkverschluſs mit Marineleimdichtung sehr leicht Fehlerhaftigkeiten des Verschlusses vorkommen. Eine gröſsere Anzahl von Versuchsreihen miſslang, da Natronlauge durch

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 178.

[2] Inauguraldissertation Breslau 1900, S. 11—18.

die kapillaren Fugen des Korkes drang und die Marineleimverkittung angriff, wodurch Undichtigkeiten entstanden. Es empfiehlt sich als Voltameter ein ziemlich hohes Gefäfs (von etwa 25 cm Höhe) zu wählen und dieses nur bis zur Hälfte mit $15^0/_0$iger Natronlauge zu beschicken, da die Füllung beim Entwickeln des Knallgases stark ins Schäumen gerät und bei Aufserachtlassen der nötigen Vorsicht leicht Natronlauge mitgerissen wird, die natürlich den Ammoniakdampfdruck verändern mufs. Als Dichtungsmittel für die Helme der Absorptionsflaschen wurde ein Kitt von 5 Teilen Wachs und 6 Teilen Kolophonium verwendet, welcher äufserst fest und wasserbeständig ist. Letztere Eigenschaft wird von GAUS auch dem Marineleim nachgerühmt, doch hat sich gezeigt, dafs derselbe ein dauerndes Unterwasserbleiben nicht verträgt und sich allmählich ablöst. Anscheinend wird er auch von Mikroorganismen, die sich in dem auf 25° temperierten Thermostaten trotz Thymolzusatzes stets einstellen, angegriffen. Ein Kugelrohr mit Watte ist zum Zurückhalten etwa mitgeführter Flüssigkeitströpfchen vor das Leitfähigkeitsgefäfs gelegt. Als Vorlage wurde statt des von GAUS angegebenen Leitfähigkeitsgefäfses, bei dem die Zuführungsdrähte durch einen mit Paraffinöl gefüllten Glasmantel gegen das Wasser des Thermostaten isoliert wurden, bei einem Teil der Versuche eine zweckmäfsigere Form benützt. Durch die Paraffinisolierung findet nämlich ein sehr langsamer Temperaturaustausch statt, so dafs die Temperaturkonstanz meist erst nach einer halben Stunde erreicht ist. Bei dem neuen Leitfähigkeitsgefäfs wird die Zuführung des Stromes durch 2 mit Quecksilber gefüllte, über die aus dem Gefäfs austretenden Elektrodenzuführungen aufgeschmolzene Glasröhrchen besorgt, so dafs sich eine besondere Isolation erübrigt. Dadurch wurde nach wenigen Minuten Temperaturkonstanz erzielt.

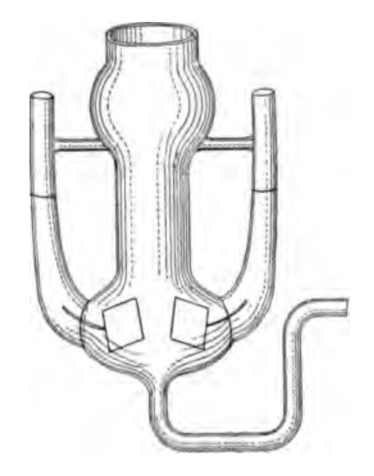


Fig. 1.

Die Messungen wurden bei 25° im Thermostaten ausgeführt, die Temperaturregulierung wurde durch einen Chloroformregulator besorgt, die Schwankungen betrugen ±0.05°.

Die Ammoniakkonzentration der zum Vergleich benützten Lösungen war nicht streng konstant. Sie pflegte bei den 3 Lösungen der einzelnen Versuchsreihe, die aus der Untersuchung einer harnstofffreien, einer in Bezug auf Harnstoff normalen und einer 1.5 normalen Lösung bestand, um einen geringen Betrag (1—3 %) zu variieren. Die Dampfdrucke und Leitfähigkeiten wurden dann auf eine einheitliche Konzentration des Ammoniaks für alle Lösungen einer Versuchsreihe umgerechnet durch einfaches Proportionalsetzen der untersuchten Gröfse mit der Konzentration. Dies ist erlaubt, weil das HENRY'sche Gesetz für so geringe Konzentrationsintervalle, wie hier in Betracht kommen, als gültig betrachtet werden darf, und ebenso in kleinen Intervallen die Leitfähigkeitskurve des Ammoniaks angenähert linear verläuft. In den folgenden Tabellen sind die gefundenen Versuchsresultate niedergelegt.

In den Tabellen werden die an ungefähr halbnormalen Lösungen gefundenen p-Werte (in Millimeter Hg) umgerechnet auf die Konzentration 0.553 norm. Die Werte der ungefähr 0.82 norm. Lösungen wurden umgerechnet auf 0.820 norm., die der ungefähr 1.1 norm. auf 1.106 norm.

I. NH_3 0.549 n.

	p
	7.08
	7.00
	7.04
	7.05
Mittel:	7.04
umgerechnet:	7.09.

II. NH_3 0.553 n. + CON_2H_4 1 n.

	p
	7.51
	7.58
	7.52
	7.58
	7.49
	7.54
	7.59
Mittel:	7.54

III. NH_3 0.538 n. + CON_2H 1.5 n.

	p
	7.53
	7.51
	7.59
	7.52
	7.60
	7.54
	7.52
Mittel:	7.54
umgerechnet:	7.76

IV. NH_3 0.820 n.

	p
	10.79
	10.86
	10.80
	10.79
Mittel:	10.81

V. NH_3 0.818 n. + CON_2H_4 1 n.

	p
	11.35
	11.41
	11.42
	11.36
Mittel:	11.39
umgerechnet:	11.42.

VI. NH_3 0.819 n. + CON_2H_4 1.5 n.

	p
	11.72
	11.65
	11.74
	11.67
Mittel:	11.70
umgerechnet:	11.72.

VII. NH_3 1.106 n.

p
14.63
14.59
14.55

Die Werte von Versuchsreihe VII wurden, weil mit Unsicherheit behaftet, zur Berechnung nicht mitbenutzt.

VIII. NH_3 1.086 n.

	p
	14.36
	14.49
	14.50
	14.39
	14.53
Mittel:	14.45
umgerechnet:	14.73

IX. NH_3 1.087 n. + CON_2H_4 1 n.

	p
	15.13
	15.15
	15.16
	15.16
Mittel:	15.15
umgerechnet:	15.42.

X. NH_3 1.095 n. + CON_2H_4 1.5 n.

	p
	15.63
	15.46
	15.68
	15.57
Mittel:	15.58
umgerechnet:	15.74.

XI. NH_3 1.091 n. + CON_2H_4 1.5 n.

	p
	15.39
	15.54
	15.54
	15.49
Mittel:	15.49
umgerechnet:	15.73.

In den beiden folgenden, zusammenfassenden Tabellen bezeichnen die Indices von p bezw. λ die molekulare Konzentration des Harnstoffs in den betreffenden Lösungen. Unter n befinden sich die NH_3-Titer. In Kolumne IV und VI der Dampfdrucktabelle befinden sich in Prozent ausgedrückt die Erhöhungen, die der Wert von p_0 durch

den Harnstoffzusatz erfährt, analog in Kol. IV u. VI der Tabelle über λ[1] der Rückgang von λ_0.

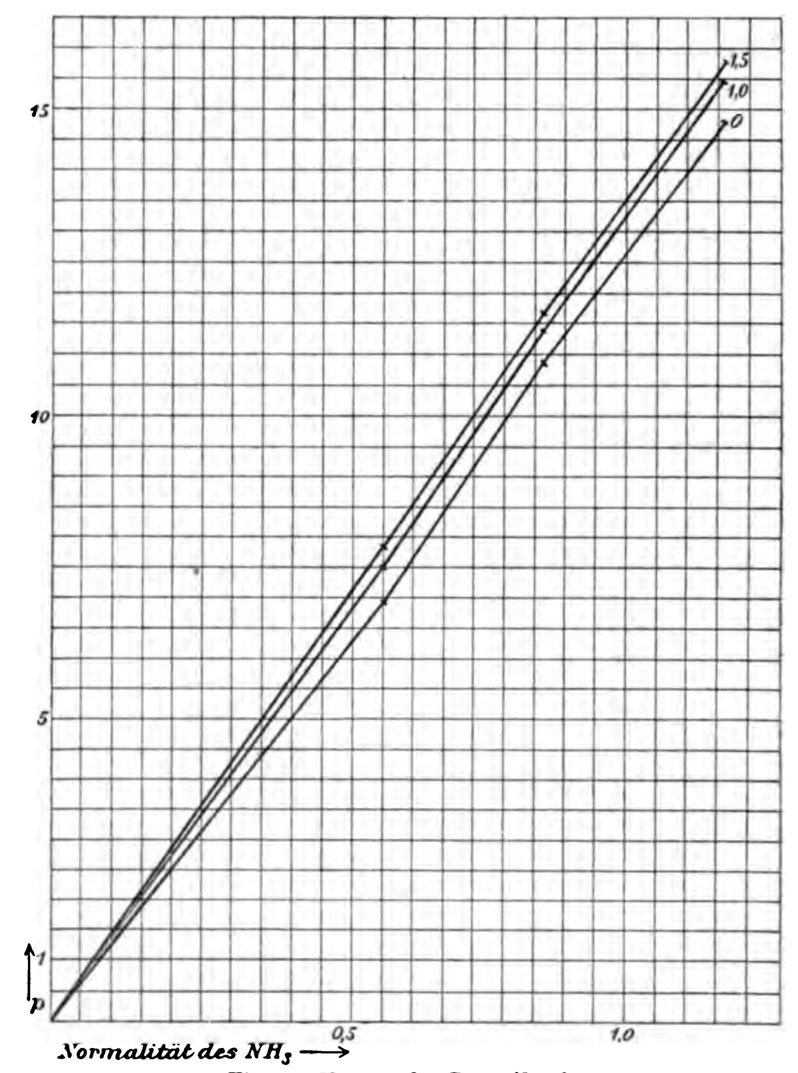


Fig. 2. Kurven der Dampfdrucke.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
n	p_0	$p_{1\cdot0}$	$100\,(p_{1.0}-p_0)/p_0$	$p_{1\cdot5}$	$100\,(p_{1.5}-p_0)/p_0$
0.553	7.09	7.54	+6.4	7.76	+9.5
0.820	10.81	11.42	5.6	11.72	8.4
1.106	14.73	15.42	4.7	15.73	6.8

[1] Die Werte sind durch 10^4 zu dividieren.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
n	λ_0	$\lambda_{1\cdot 0}$	$100\,(\lambda_{1.0}-\lambda_0)/\lambda_0$	$\lambda_{1\cdot 5}$	$100\,(\lambda_{1.5}-\lambda_0)/\lambda_0$
0.553	826	747	− 9.6	712	−13.8
0.820	967	863	−10.8	815	−15.8
1.106	1081	957	−11.5	913	−15.5

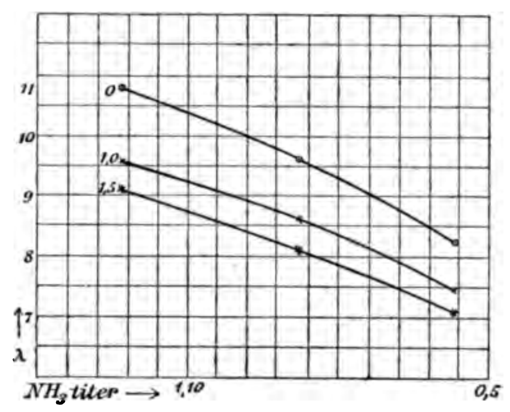


Fig. 3. Kurve der Leitfähigkeiten.

Wie die erste Tabelle zeigt, herrscht angenäherte Proportionalität zwischen der vom Harnstoff bewirkten Dampfdruckerhöhung und seiner Konzentration.

Die nächsten Tabellen enthalten die spezifischen Gewichte (s) der untersuchten Lösungen, die in 1 l Lösung enthaltenen Wassermengen (W), in Mol ausgedrückt, sowie die Molenbrüche[1] $\frac{n}{N+n}$. Der Harnstoffgehalt der Lösungen ist wieder durch Indices ausgedrückt.

Tabelle über s.

I.	II.	III.	IV.
n	s_0	$s_{1\cdot 0}$	$s_{1\cdot 5}$
0.553	0.996	1.012	1.019
0.820	0.994	1.010	1.017
1.106	0.992	1.007	1.015

Die Werte von Kolumne II sind nach Lunge und Wiernik (Tabelle im Chemikerkalender) angegeben.

[1] n bedeutet die Mole gelösten Stoffes, N die vorhandenen Mole Lösungsmittel. Der Ausdruck $\frac{n}{N+n}$ hat die Bedeutung der relativen Dampfdruckerniedrigung. Vergl. Ostwald, Grundriß, S. 201 u. 321.

Tabelle über W.

I.	II.	III.	IV.
n	W_0	$W_{1\cdot0}$	$W_{1\cdot5}$
0.553	54.83	52.39	51.11
0.820	54.45	52.00	50.72
1.106	54.05	51.56	50.33

Tabelle $\frac{n}{N+n}$.

I.	II.	III.	IV.
n_{NH_3}	$\left(\frac{n}{N+n}\right)_0$	$\left(\frac{n}{N+n}\right)_{1\cdot0}$	$\left(\frac{n}{N+n}\right)_{1\cdot5}$
0.553	0.010	0.029	0.039
0.820	0.015	0.034	0.044
1.106	0.020	0.039	0.049

Tabelle der aktiven Massen des Wassers ($[H_2O]$), bezogen auf reines Wasser = 100.

I.	II.	III.	IV.
n	$[H_2O]_0$	$[H_2O]_{1\cdot0}$	$[H_2O]_{1\cdot5}$
0.553	99.0	97.1	96.1
0.820	98.5	96.6	95.6
1.106	98.0	96.1	95.1

Für jede Ammoniakkonzentration gelten nun die folgenden 2 Gleichungen:

$$1. \quad \frac{k + [H_2O]_0}{k + [H_2O]_{1\cdot0}} = \frac{\lambda_0{}^2 \cdot p_{1\cdot0}}{\lambda_{1\cdot0}{}^2 \cdot p_0}$$

$$2. \quad \frac{k + [H_2O]_0}{k + [H_2O]_{1\cdot5}} = \frac{\lambda_0{}^2 \cdot p_{1\cdot5}}{\lambda_{1\cdot5}{}^2 \cdot p_0}$$

So erhalten wir die folgenden 6 Gleichungen:

Ausrechnung der Gleichungen:

$$1. \quad \frac{k + 99}{k + 97.1} = \frac{(826)^2 \times 7.54}{(747)^2 \times 7.09} = 1.300$$

$$k = \frac{99 - 97.1 \times 1.300}{0.300} = \qquad \mathbf{-91.0}$$

$$2. \quad \frac{k + 99}{k + 96.1} = \frac{(826)^2 \times 7.76}{(712)^2 \times 7.09} = 1.473$$

$$k = \frac{99 - 96.1 \times 1.473}{0.473} = \qquad \mathbf{-90.1}$$

3. $$\frac{k + 98.5}{k + 96.6} = \frac{(967)^2 \times 11.42}{(863)^2 \times 10.81} = 1.326$$

$$k = \frac{98.5 - 96.6 \times 1.326}{0.326} = \qquad \mathbf{-90.8}$$

4. $$\frac{k + 98.5}{k + 95.6} = \frac{(967)^2 \times 11.72}{(815)^2 \times 10.81} = 1.526$$

$$k = \frac{98.5 - 95.6 \times 1.526}{0.526} = \qquad \mathbf{-90.1}$$

5. $$\frac{k + 98}{k + 96.1} = \frac{(1081)^2 \times 15.42}{(957)^2 \times 14.73} = 1.336$$

$$k = \frac{98 - 96.1 \times 1.336}{0.336} = \qquad \mathbf{-90.5}$$

6. $$\frac{k + 98}{k + 95.1} = \frac{(1081)^2 \times 15.73}{(913)^2 \times 14.73} = 1.497$$

$$k = \frac{98 - 95.1 \times 1.497}{0.497} = \qquad \mathbf{-89.3}$$

In der folgenden Tabelle der negativen Hydratationskonstantenwerte ist der Harnstoffgehalt der zwei Lösungen, deren p- und λ-Werte zur Aufstellung der Bestimmungsgleichung für jeden einzelnen k-Wert kombiniert wurden, ausgedrückt durch die als Indices zu k gesetzten Quotienten. So bedeutet z. B. $k_{0/1\cdot5}$, dafs die Gleichung zur Berechnung von k aufgestellt wurde mit Hilfe der zwei Gleichgewichtsgleichungen, welche für die harnstofffreie und die 1.5 n. CON_2H_4 enthaltende Lösung gelten.

Tabelle.

I.	II.	III.
n	$k_{0/1\cdot0}$	$k_{0/1\cdot5}$
0.553	−91.0	−90.1
0.820	−90.8	−90.1
1.106	−90.5	−89.3

Das Resultat der Berechnung ist ein äufserst merkwürdiges. Wie die Werte der Tabelle zeigen, erhält man für k allerdings einen recht guten konstanten Wert. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen im ungünstigsten Falle etwas über 1 %, im allgemeinen weniger als 1 %. Der erhaltene Wert für k ist aber negativ, hat also chemisch

betrachtet nicht den geringsten Sinn. Man könnte daraus schliefsen, dafs die aufgestellten Massenwirkungsgleichungen den thatsächlich stattfindenden chemischen Reaktionen nicht entsprechen. Die am nächsten liegende Annahme der Bildung eines Monohydrats dürfte sich also möglicherweise nicht mit den Thatsachen decken. Dafs der für k gefundene negative Wert trotzdem konstant ist, ist äufserst seltsam. Bemerkenswert ist, dafs die mit Benützung der an den in Bezug auf Harnstoff 1.5-normalen Lösungen gemachten Beobachtungen berechneten Werte etwas niedriger sind, als die Werte, welche mit Hilfe der an den 1 Mol. Harnstoff enthaltenden Lösungen erhaltenen Resultate berechnet wurden. Ebenso scheint bei konstanter Harnstoffkonzentration mit steigendem Ammoniaktiter der Wert abzunehmen. Eine Deutung dieser höchst interessanten Resultate ist bisher nicht gelungen; doch zeigt die Konstanz der k-Werte, dafs die zu Grunde liegenden Messungen exakt sind. Ein Versuch, unter Aufrechterhaltung der am Anfang aufgestellten Massenwirkungsgleichung die Negativität der Konstante zu erklären, bestände in der Annahme einer Veränderung der Wasserlöslichkeit des Ammoniaks durch den Harnstoffzusatz. In diesem Falle wäre es natürlich unmöglich, das Hydratationsgleichgewicht des Ammoniaks durch Variation der aktiven Masse des Wassers mit Hilfe von Zusätzen zu ermitteln, zum mindesten so lange man nicht die Löslichkeitsänderung genau quantitativ kennt. Wie erinnerlich, war die zur Berechnung der Hydratationskonstante gewonnene Gleichung:

$$\frac{H_2O + k}{H_2O' + k} = \frac{[NH_4^{\cdot}]^2 \cdot NH_3'}{[NH_4^{\cdot\prime}]^2 \cdot NH_3}$$

durch Division zweier Gleichungen gewonnen worden und zwar lauteten dieselben:

$$\frac{k + H_2O}{k} = \frac{[NH_4^{\cdot}]}{l.c.NH_3} \qquad \text{(I)}$$

$$\frac{k + H_2O'}{k} = \frac{[NH_4^{\cdot\prime}]^2}{l.c.NH_3'} \qquad \text{(II)}$$

Aus diesen Gleichungen heben sich l und c weg. Ändert sich nun die Löslichkeit, so bedeutet dies nichts anderes als dafs sich der Wert der Henrykonstante l ändert, etwa zu l' wird. Dies hätte dann die Folge, dafs sich l bei Division der Gleichungen nicht forthebt; die durch Division erhaltene Gleichung würde vielmehr lauten:

$$\frac{k + H_2O}{k + H_2O'} \cdot \frac{l}{l'} = \frac{[NH_4^{\cdot}]^2 \cdot NH_3'}{[NH_4']^2 \cdot NH_3} = \frac{\lambda^2 \cdot p'}{\lambda'^2 \cdot p}.$$

Da k einen positiven Wert haben muſs, so muſs dieser zwischen 0 und ∞ liegen. Ist $k = \infty$, dann wird der Bruch:

$$\frac{k + H_2O}{k + H_2O'} = 1, \text{ also } \frac{l}{l'} = \frac{\lambda^2 \cdot p'}{\lambda'^2 \cdot p}.$$

Dies ist der eine extreme Fall, der andere ist der, daſs $k = 0$ ist, dann nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$\frac{l}{l'} = \frac{\lambda^2 \cdot p' \cdot H_2O'}{\lambda'^2 \cdot p \cdot H_2O}.$$

Das Verhältnis $\frac{l}{l'}$ giebt an, wieviel mal gröſser die Löslichkeit des Ammoniaks in reinem Wasser als in der betreffenden Harnstofflösung ist, woraus sich ohne weiteres die Löslichkeitsverringerung ersehen läſst. Es wurden annähernde Werte für das Verhältnis unter Zugrundelegung beider extremer Fälle für jede Ammoniak- und Harnstoffkonzentration berechnet. Es ergiebt sich je ein oberer und ein unterer Wert des Verhältnisses.

Die Werte mögen hier folgen und zwar in der Reihenfolge, daſs zuerst (I) die durch Kombination der λ und p-Werte der harnstofffreien und der an Harnstoff normalen Lösung erhaltenen Werte, darauf (II) die durch Kombination der ersteren mit den Werten der an Harnstoff 1.5-normalen Lösung berechneten Zahlen kommen.

1. Ammoniak 0.553 normal:

I. oberer Wert: 1.30, unterer 1.28,
II. „ „ 1.48, „ 1.44.

2. Ammoniak 0.820 normal:

I. oberer Wert: 1.32, unterer 1.30,
II. „ „ 1.53, „ 1.49.

3. Ammoniak 1.106 normal:

I. oberer Wert: 1.34, unterer: 1.32,
II. „ „ 1.50, „ 1.46.

Es würde demnach ein Mol Harnstoff eine Löslichkeitserniedrigung von ca. 30%, 1.5 Mol Harnstoff von ca. 50% hervor-

rufen. Sollte eine solche Löslichkeitserniedrigung wirklich der Grund für die Negativität der Konstante sein, so wäre es doch kaum möglich, durch Ermittelung des Verhältnisses $\frac{l}{l'}$ einen sicheren k-Wert festzustellen, denn wenn $\frac{l}{l'}$ um 1.5—3% schwankt, wandert der k-Wert von 0 bis ∞. Bei der Unmöglichkeit, Versuchsfehler auszuschalten, dürfte also eine Bestimmung von k auf diesem Wege ausgeschlossen sein. Wenn l beeinflufst wird, wäre aufserdem nicht ausgeschlossen, dafs auch die scheinbare Dissoziationskonstante c der Veränderung durch Harnstoffzusatz unterliegt. Es müfste also c in harnstoffhaltigen Lösungen bestimmt werden, und dies würde zuvor erfordern, dafs die für die Berechnung von μ_{∞} notwendigen Wanderungsgeschwindigkeiten in Harnstofflösung ermittelt würden.

Es scheint mir übrigens eine so tiefgreifende Veränderung des Mediums durch einen so indifferenten Stoff wie Harnstoff nicht sehr wahrscheinlich. Nach HANTZSCH[1] hat selbst starker Harnstoffzusatz auf die Leitfähigkeit von Salzlösungen nur minimalen Einflufs, und gerade die Leitfähigkeit, diese gegen physikalische Veränderungen so empfindlich reagierende Gröfse, würde doch wohl zuerst durch so starke Veränderung des Mediums in Mitleidenschaft gezogen werden. Ist die Annahme einer Löslichkeitsverringerung zutreffend, so würden die beobachteten Phänomene ein Seitenstück bilden zu den zuletzt von ROTHMUND[2] bei Salzzusatz beobachteten Löslichkeitserniedrigungen. Allerdings kann man zur Erklärung der von ROTHMUND beobachteten Erscheinungen den Einflufs der Elektrostriktion durch die Ionen der Salze zur Erklärung heranziehen, was für den elektroneutralen Harnstoff nicht zuträfe. Jedoch ist die Natur dieser Löslichkeitsbeeinflussungen noch so wenig aufgeklärt, dafs sehr wohl ein gemeinsames Phänomen vorliegen kann, wie von ABEGG[3] angedeutet ist.

Die vorstehenden Untersuchungen des Hydratationsgleichgewichtes des Ammoniaks zeigen, wie aufserordentlich kompliziert das Problem ist. Ohne genauere Kenntnis des Einflusses, den das Wesen des Mediums auf Reaktionen wie die betrachtete hat, ist es nicht möglich, auf dem soeben eingeschlagenen Wege zu einer eindeutigen, exakten Lösung zu kommen.

---

[1] HANTZSCH, *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 332.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 401.
[3] *Zeitschr. Elektrochem.* **7** (1901), 678.

II. Teil. **Die Leitfähigkeit wässeriger Ammoniaklösungen.**

Entsprechend der grofsen Wichtigkeit des Ammoniaks als Fällungsreagens in der chemischen Analyse ist die Kenntnis der Dissoziations- oder Affinitätskonstante desselben von grofser Bedeutung. Diese Gröfse ist der zahlenmäfsige Ausdruck der „Stärke“ einer Base und ist von bestimmendem Einflufs für die Gestaltung von Gleichgewichten, an denen die Base teilnimmt.

Im Jahre 1894 hat BREDIG[1] die elektrische Leitfähigkeit einer sehr grofsen Anzahl von Basen untersucht und ihre Affinitätskonstanten berechnet. Für das Ammoniak fand er den Wert $23 \cdot 10^{-6}$. BREDIG hat nur sehr verdünnte Ammoniaklösungen untersucht. Es schien von Interesse, erstens diese Versuche unter vollkommener Ausschaltung der Fehler, die durch Zutritt der Kohlensäure der Luft entstehen können, zu wiederholen, andererseits die Leitfähigkeit höher konzentrierter Ammoniaklösungen zu untersuchen, wie dies an einigen Konzentrationen schon KOHLRAUSCH[2] gethan. Zur Untersuchung der niedrigen Konzentrationen bis 1.1 normal wurde ein sehr reines Präparat durch Destillation von gereinigtem Salmiak mit Kalk hergestellt, Kohlensäure von der Vorlage durch ein Natronkalkrohr ferngehalten und als Vorlageflüssigkeit kohlensäurefreies Leitfähigkeitswasser benützt, welches auch zur Herstellung der Verdünnungen diente. Dasselbe wurde durch Durchsaugen von Luft, welche zur Befreiung von Kohlendioxyd ein langes Natronkalkrohr passiert hatte, durch destilliertes Wasser gewonnen. Die hochkonzentrierten Lösungen wurden durch Destillation des im Handel befindlichen Ammoniakpräparates über Kalk hergestellt.

Um den Zutritt der Kohlensäure der Luft während der Untersuchung vollkommen auszuschliefsen, wurde ein besonderer Apparat konstruiert, wie ihn beistehende Fig. 4 zeigt.

(S. Fig. 4, S. 118.)

Die Untersuchung der Leitfähigkeit geschah in dem Gefäfs *A*. Dasselbe war durch das Ansatzrohr *c* verbunden mit dem Rohr *g*, welches bis auf den Boden des Kolbens *L* reichte. *L* enthielt einen Vorrat von 200 ccm der zu untersuchenden Lösung und war, um ihn unmittelbar zur Herstellung der Verdünnungen ver-

---

[1] BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 289.

[2] KOHLRAUSCH, *Wied. Ann.* **6**, 1879.

wenden zu können, am Halse mit einer Marke versehen. Am zweckmässigsten erwies es sich, einen Meſskolben zu benützen, an den oben eine Erweiterung zur Aufnahme des doppelt durchbohrten Gummistopfens mit den Röhren *g* und *f* angeblasen war. Vom Boden des Gefäſses *A* ging das Rohr *b* nach dem Gefäſs *S*; *S* war mit einer Saugpumpe verbunden. Zwischen *S* und der Pumpe befand sich ein *T*-Stück T_1, dessen seitlicher Ansatz mit dem Ansatzrohr *d* des Gefäſses *A* verbunden war. In die Schlauchverbindung

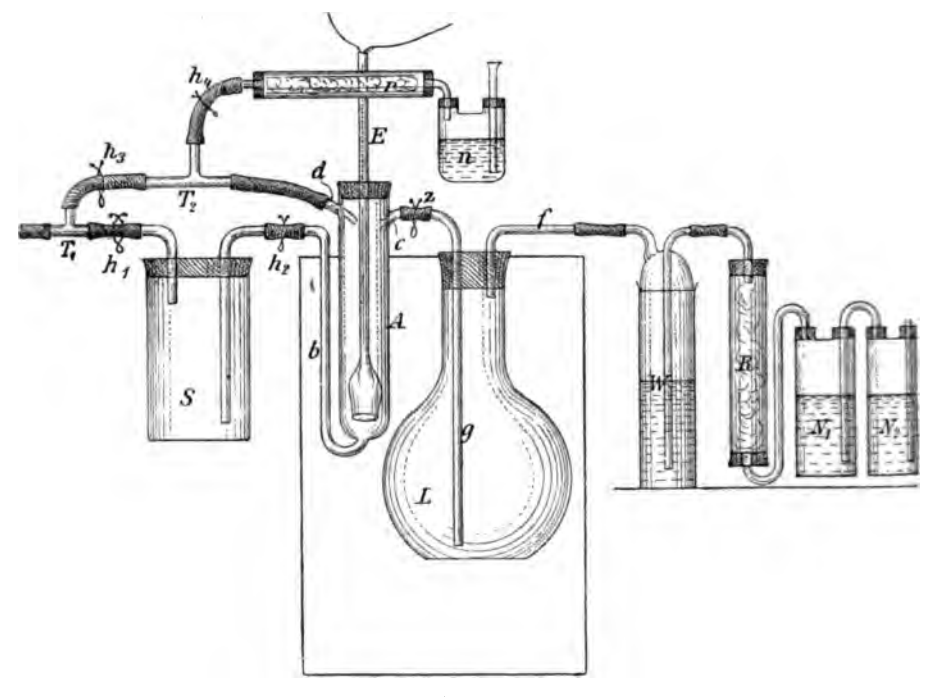


Fig. 4.

war ein zweites *T*-Stück T_2 eingeschaltet, welches mit dem Natronkalkrohr *r* und der mit Natronlauge gefüllten Waschflasche *n* in Verbindung stand. *A* war durch einen Gummistopfen geschlossen, durch welchen eine Tauchelektrode *E* geführt war. Um *A* mit der in *L* befindlichen Lösung zu füllen, wurden die Quetschhähne h_2 und *z* geöffnet und die Saugpumpe in Thätigkeit gesetzt. Dann trat Lösung durch *g* und *c* in *A*. Die nach *L* durch *f* nachtretende Luft war durch die Natronlauge enthaltenden Waschflaschen N_1 und N_2 und das Natronkalkrohr *R* von Kohlensäure befreit, die mit destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche *W* diente zur Zurück-

haltung etwa mitgerissener Kalkstäubchen. Sollte A entleert werden, so wurden h_3 und z geschlossen, dafür die Quetschhähne h_1, h_2 und h_4 geöffnet. Wurde jetzt gesaugt, so flofs die Lösung aus A durch b nach S ab. Durch n, r, T_2 und d trat von Kohlensäure befreite Luft in den Apparat. A und L befanden sich in einem auf 25° temperierten Thermostaten, der mittels eines Wasserstrahlgebläses durch Luftblasen gerührt wurde. Die Messung der Leitfähigkeiten geschah nach der üblichen Wechselstrommethode von KOHLRAUSCH.

Das Resultat der Messungen war ein äufserst interessantes. Wie schon aus den von KOHLRAUSCH gefundenen Leitfähigkeitswerten

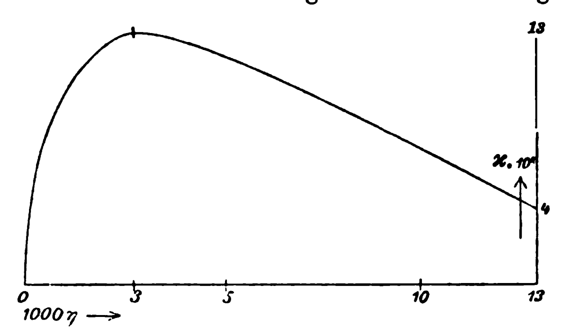


Fig. 5. Kurve der spez. Leitfähigkeit von NH_5-Lösungen.

hervorgeht, besitzt das Ammoniak eine Konzentration maximalen Leitvermögens. Da die in folgenden tabellierten Untersuchungen in sehr kleinen Konzentrationsintervallen ausgeführt wurden, ist es möglich, mit ziemlicher Sicherheit die Konzentration von maximaler Leitfähigkeit zu bezeichnen. Dieselbe entspricht sehr nahe einer dreifach normalen Konzentration des Ammoniaks.

Das Auftreten eines Punktes maximaler Leitfähigkeit findet sich bei zahlreichen Elektrolyten. Besonders deutlich tritt die Erscheinung auf bei der Schwefelsäure und bei der homologen Reihe der Fettsäuren. Diese Stoffe sind darin dem Ammoniak wohl vergleichbar, dafs sie gleich ihm in wasserfreiem Zustande fast vollkommene Nichtelektrolyten sind. Wasserfreier Eisessig hat nur ein Leitvermögen von 4.10^{-8}, wasserfreie Buttersäure von 6.10^{-8}, wasserfreies flüssiges Ammoniak nach FRENZEL[1] von 14.10^{-8}. Die Gröfsenordnung der Eigenleitfähigkeit ist also bei allen diesen Stoffen die gleiche minimale. Wir können uns die Abnahme der Leitfähig-

[1] FRENZEL, *Zeitschr. Elektrochem.* 6 (1900).

keit beim Ansteigen der Konzentrationen über einen gewissen Punkt also gleichsam aus der Anreicherung der Lösung an Nichtelektrolyt erklären. Denn, wie aus Versuchen von ARRHENIUS[1] hervorgeht, setzen zahlreiche Nichtelektrolyte die Leitfähigkeit gleichzeitig anwesender Elektrolyte herab. Vielleicht hängt dies mit einer Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen durch den Nichtelektrolyten zusammen; letztere steht wahrscheinlich mit der inneren Reibung in Zusammenhang. Versuche verschiedener Autoren[2] zeigen, dafs Leitfähigkeitsabnahme und Zunahme der Viskosität Hand in Hand miteinander gehen. Wenn wir der eben aufgestellten Hypothese Berechtigung zuerkennen, so können wir uns das Auftreten eines Punktes maximaler Leitfähigkeit beim Ammoniak so erklären, dafs bis zu diesem Punkte das begünstigende Moment der absoluten Zunahme der Ionenkonzentration dem hemmenden Moment einer Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit entgegenwirkt, von diesem Punkte ab aber mit weiterem Zurückgehen der Dissoziation das letztere überwiegt.

Für die eben aufgestellte Hypothese spricht der Umstand, dafs die innere Reibung des Wassers durch Auflösung von Ammoniak beträchtlich wächst. Dieselbe wurde durch die Ausflufsgeschwindigkeit eines sich gleichbleibenden abgemessenen Volumens Flüssigkeit durch eine Kapillare bestimmt, nach der Methode von POISEUILLE. Die Form des Apparates war die von OSTWALD angegebene.[3] Während das reine Wasser in 450 Sekunden ausflofs, brauchte die 1.09 normale Ammoniaklösung 464 Sekunden, die 7.93 normale Lösung 572 Sekunden. Bezeichnen wir daher die innere Reibung des Wassers mit 1, so kommt einer 1.09 normalen Ammoniaklösung die innere Reibung 1.03, einer 7.93 normalen die innere Reibung 1.27 zu. Jedes pro Liter gelöste Mol. Ammoniak bedingt also anscheinend eine Zunahme der Viskosität um ca. 3 °/₀.

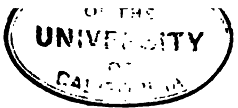
Zur Erklärung des Auftretens maximaler Leitfähigkeiten darf man vielleicht noch eine Hypothese heranziehen. Fafst man die Ionen oder wenigstens gewisse Ionen als hydratisiert auf, so erscheint

---

[1] ARRHENIUS, *Zeitschr. phys. Chem.* **9** (1892), 487.

[2] G. WIEDEMANN, *Pogg. Ann.* **99** (1856), 177.
E. WIEDEMANN, *Wied. Ann.* **20** (1883), 537.
GROTRIAN, *Pogg. Ann.* **157** (1876), 130; **160** (1877), 238; *Wied. Ann.* **8** (1879), 529.
R. ABEGG, *Zeitschr. phys. Chem.* **11** (1893), 248 u. 264.

[3] OSTWALD, Hand- und Hilfsbuch f. phys. chem. Messungen, S. 195.



es plausibel, dafs der Grad der Hydratation dem Massenwirkungsgesetz folgend, vom chemischen Potential des Wassers der betreffenden Lösung abhängt. Nun nimmt dieses proportional dem Dampfdruck mit steigender Konzentration der Lösung ab, es wird also in konzentrierten Lösungen die Hydratation der Ionen, bezw. die Ionenbildung zurückgehen.

Jedenfalls erscheint es nicht ausgeschlossen, dafs neben anderen Faktoren auch der Rückgang der aktiven Masse des Wassers beim Auftreten von Maximumpunkten der Leitfähigkeitskurve eine Rolle spielt.

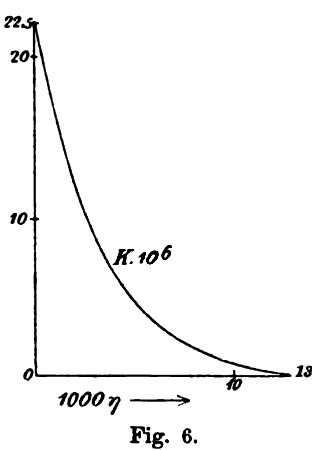


Fig. 6.

Entsprechend den Anomalien der Leitfähigkeit des Ammoniaks stellten sich beim Berechnen der Affinitätskonstante Abweichungen ein; der Wert der Ostwald'schen Verdünnungsfunktion

$$\frac{\Lambda_v^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda_v).V} = k$$

ergab sich nämlich nicht konstant, sondern nahm mit steigender Konzentration stetig und stark ab, wie die Kurve veranschaulicht. Interessant ist, dafs dieser anomale Gang der Konstante schon bei ziemlich verdünnten Lösungen beginnt (zwischen 0.1 und 0.3-normal). Die „Konstante" fällt von ca. 22.10^{-6} auf $0.23 \cdot 10^{-6}$ bei einer etwa dreizehnfach normalen Lösung, geht also auf den hundertsten Teil ihres Betrages zurück. Nachfolgende Tabelle enthält die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten ($\varkappa$) und der Verdünnungsfunktion (K). Wie sie zeigt, leitet eine etwa dreizehnfach normale Ammoniaklösung nicht besser als eine etwa 0.1 bis 0.2fache. In der Kolumne 1000η sind die Normalitäten des Ammoniaks verzeichnet.

(Siehe Tabelle, S. 122.)

Da das zu den Verdünnungen benützte destillierte Wasser trotz der Entfernung der Kohlensäure noch die Leitfähigkeit $3.5 \cdot 10^{-6}$ besafs, also ziemlich mangelhaft war, so dürfte bei den beiden verdünntesten

$1000\,\eta$	$10^4 K$	$10^6 \varkappa$
0.0109	1.220	22.4
0.0219	1.730	22.2
0.0553	2.718	21.5
0.1107	3.843	21.4
0.3148	6.339	20.3
0.541	7.882	19.1
0.666	8.776	18.3
0.817	9.510	17.6
0.953	10.02	17.0
1.081	10.57	16.3
1.586	11.77	13.8
2.190	12.70	11.6
2.955	12.96	9.0
3.521	12.91	7.46
4.720	12.18	4.96
7.930	8.703	1.51
9.204	7.910	1.07
12.89	4.323	0.23

Lösungen der nicht in Rechnnng zu ziehende Einflufs der Verunreinigungen des Wassers schon ins Gewicht gefallen sein. Bei diesen sind also die K-Werte wohl etwas zu hoch ausgefallen. Von ca. 0.1 normal ab scheint sich der K-Wert asymptotisch der wahren Dissoziationskonstante zu nähern, deren Wert etwa bei 22.10^{-6} liegen dürfte, also nur um eine Einheit kleiner ist, als der Bredig'sche. Für die Berechnung der Konstante wurde, um einen direkten Vergleich des gefundenen Wertes mit den Bredig'schen zu ermöglichen, der von diesem Autor benützte Wert für Λ_∞ (252) verwendet.

Seit Veröffentlichung der Bredig'schen Arbeit ist die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxylions neu bestimmt worden. Der gefundene Wert ist gröfser als der von Bredig benützte. Legt man diesen, bei „Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte" (S. 200) für 18° angegebenen Wert zu Grunde, so berechnet sich für μ_∞ des Ammoniumhydroxyds bei 25° der Wert 271. Mit Benützung dieses Wertes ergiebt sich, wenn man den Beginn konstanter K-Werte bei 0.1 normal ansetzt, als Konstante $18.5 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert stimmt gut überein mit dem von Hantzsch und Davidson berechneten[1] (18.10^{-6}). Setzt man den Beginn konstanter K-Werte erst bei 0.02 normal an, so ergäbe sich als Konstante $19.3 \cdot 10^{-6}$. Der Wert 19.10^{-6} dürfte also einstweilen als der wahrscheinlichste zu betrachten sein.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 1633.

Zur Erklärung des anomalen Ganges der Werte der Dissoziationskonstante war die Möglichkeit einer Komplexbildung zu erwägen. Durch eine solche würde nämlich die Zahl der in der Volumeneinheit gelösten Molekeln eine kleinere werden als sich durch Titration ergiebt, denn bei der Titration würde sich ein Komplex etwa von der Form $[NH_4.NH_3]'$, wie 2 Mol verhalten, indem er durch Störung seines Gleichgewichtes zerfällt. Nun würde man aber auf diese zu grofse, durch Titration bestimmte Normalität den Dissoziationsgrad, den wir zur Berechnung des K-Wertes verwenden, beziehen. Dieser und somit der K-Wert würden zu klein erscheinen und dies um somehr, je weiter die Komplexbildung fortschreitet. Dieses Fortschreiten würde natürlich durch ein Steigen der Konzentration begünstigt werden. Die Annahme einer solchen Komplexbildung war von vornherein nichts Unwahrscheinliches, da direkte Additionsprodukte von Ammoniak an Ammonsalze isoliert worden sind. Zur Entscheidung der Komplexfrage wurden kryoskopische Versuche angestellt, im Falle der Existenz von Komplexen mufsten die beobachteten Depressionen kleiner als berechnet ausfallen. Die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen sprachen aber gegen die Existenz von Komplexen. Eine Lösung, für welche sich aus der Titration mit Berücksichtigung der elektrischen Dissoziation eine Molekelzahl von 1.09 pro Liter ergab, zeigte die Depression 2.17°. Daraus berechnet sich eine Normalität von 1.11. Ebenso zeigte eine der Titration u.s.w. zufolge 2.08-normale Lösung eine Depression von 4.31°, was einer Normalität von 2.16 entspricht. Die gefundenen Werte stimmen also mit den auf chemischem Wege gefundenen gut überein. Ja, sie sind sogar etwas zu grofs, statt zu klein, wie erwartet. Dies rührt wohl davon her, dafs die Gesetze verdünnter Lösungen für die untersuchten Konzentrationen schon nicht mehr streng gültig sind. Vielleicht ist die Erscheinung auch darauf zurückzuführen, dafs der sich hydratisierende Anteil des Ammoniaks mehr Wasser bindet, als der Formel eines Monohydrates entspricht.

Um ein gröfseres additionsfähiges Material zu verwenden, als es die wenigen Ammoniumionen der Ammoniaklösung bieten, wurde ein Gemisch von Salmiak und Ammoniak untersucht. Da nach dem Massenwirkungsgesetz ein Komplex von der Formel $[NH_4 \cdot n\,NH_3]^{\cdot}$ sich proportional dem Produkt $C_{NH_4^{\cdot}} \times C^{n}_{NH_3}$ ($C_{NH_4^{\cdot}}$ = Konzentration der Ammoniumionen, C_{NH_3} = Konzentration des Ammoniaks) bilden müfste, so hätte bei der grossen Anreicherung der Lösung an Ammoniumionen durch den Zusatz von Salmiak die Komplexbildung

eine sehr bedeutende sein müssen. Aber auch hier war das Resultat der Gefrierpunktsbestimmung ein negatives. Eine in Bezug auf Salmiak 0.455-normale und in Bezug auf Ammoniak 1.657-normale Lösung, deren spezifisches Gewicht 1.005 betrug, ergab die Depression 5.0°, was einer Molekelzahl von 2.59 entspricht. Zufolge der Titration des Ammoniaks und unter Berücksichtigung der Dissoziation des Salmiaks hätte sich 2.50 ergeben müssen. Die vorstehenden kryoskopischen Versuche dürften für die Nichtexistenz von Komplexen beweisend sein, dadurch wird auch der Erklärungsversuch hinfällig, welchen Gaus[1] zur Deutung der abnormen Tensionserniedrigung des Ammoniaks durch einbasische Ammonsalze macht, welche er selbst, wie auch schon Hantzsch und Sebaldt beobachtet hat.

Es wurde nunmehr versucht, für den oben aufgestellten Erklärungsversuch der Anomalien der Verdünnungsfunktion aus einer Veränderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen durch Ammoniak einen Beweis zu erbringen. Liegt eine solche vor, dann müssen beliebige gegen Ammoniak chemisch indifferente Elektrolyte in ammoniakalischem Medium eine geringere Leitfähigkeit als in reinem Wasser zeigen. Voraussetzung für die Beweiskraft dieser Erscheinung ist allerdings, dafs der Dissoziationsgrad des betreffenden Salzes in wässerigem Ammoniak der gleiche wie in Wasser ist. Denn nur dann kann eine Hemmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Salzes als alleiniger Grund der Leitfähigkeitsabnahme angesehen werden. Läfst sich ein Einflufs des Ammoniaks bei den Salzen der Alkalien nachweisen, so erscheint es zulässig, auch eine verlangsamende Wirkung des Ammoniaks auf seine Ionen anzunehmen, zumal, wie schon in der Einleitung betont, die Verwandtschaft des Ammoniums mit den Alkalikationen eine aufserordentlich grofse ist.

Es wurden also Versuche über die Leitfähigkeit von Alkalisalzen in verschieden konzentrierten Ammoniaklösungen angestellt. Als Vorversuch wurde eine Bestimmung des Dissoziationsgrades einer 0.02 normalen NaCl-Lösung in reinem Wasser und in 0.991 normalem Ammoniak auf kryoskopischem Wege vorgenommen. Dieselbe ergab, dafs eine mefsbare Zurückdrängung der Dissoziation durch das Ammoniak nicht stattfindet. Zu den Beeinflussungsversuchen wurde, da gröfsere Genauigkeit nicht erforderlich schien,

---

[1] W. Gaus, l. c.

das gewöhnliche käufliche Ammoniak verwendet. Die Salze wurden in ca. 0.1 oder ca. 0.02 normaler Konzentration untersucht, bei manchen Salzen wurden beide Konzentrationen gemessen. Der Gehalt der untersuchten Lösungen an Ammoniak stieg bis zu aufserordentlich hohen Konzentrationen. Die Schlüsse, die sich aus den angestellten Versuchen ziehen lassen, sind natürlich mehr qualitativer als quantitativer Natur, da selbst die schwächeren der untersuchten Lösungen schon relativ hoch konzentriert sind und unsere Kenntnisse über das Wesen konzentrierter Lösungen noch ziemlich unvollkommene sind.

Die folgenden Tabellen geben einige mit anorganischen Salzen angestellte Versuchsreihen wieder. Die erste Kolumne enthält die Normalität n des Ammoniaks, die zweite die beobachteten spezifischen Leitfähigkeiten $\varkappa_t$ der Gemische, die dritte $\varkappa_t - \varkappa_A = \varkappa_S$ die des Salzes allein, wie sie sich aus der vorigen durch Abzug der Leitfähigkeit $\varkappa_A$ (s. S. 122) des in der Lösung vorhandenen Ammoniaks ergeben. Es wird dabei die Annahme gemacht, dafs das Ammoniak seinerseits durch das Salz nicht beeinflufst wird, sondern seine unveränderte Leitfähigkeit behält, dafs demnach nur die Leitfähigkeit des Salzes verringert wird. Bei den geringen angewandten Salzkonzentrationen dürfte, da chemische Reaktionen in den untersuchten Systemen nicht gut denkbar sind, diese Annahme der Wahrheit sehr nahe kommen. Die vierte Kolumne enthält die Gröfse der Leitfähigkeitsabnahme $\Delta \varkappa_S$, die fünfte $100 \Delta \varkappa / \varkappa_S$ endlich die Abnahme der Leitfähigkeit in Prozent, die durch 1 Mol Ammoniak hervorgerufen wird und die sich aus der beobachteten prozentischen Abnahme durch Division mit dem Ammoniaktiter ergiebt. Die grofse Konstanz der Zahlen in dieser Kolumne zeigt, dafs die Leitfähigkeitsverminderung eine lineare Funktion des Ammoniaktiters ist.

Aus den über die innere Reibung von Ammoniaklösungen angestellten Versuchen scheint dieselbe Abhängigkeit vom Ammoniaktiter hervorzugehen. Auch stimmen die Gröfsenordnung der prozentischen Zunahme der inneren Reibung einer Lösung durch 1 Mol Ammoniak und die der prozentischen Beeinflussung der Leitfähigkeit indifferenter Salze angenähert überein. Die Annahme eines Zusammenhanges zwischen der leitfähigkeitsherabsetzenden und der viskositätserhöhenden Wirkung des Ammoniaks wird daher noch wahrscheinlicher.

(Siehe Tabellen, S. 126).

Das in den nachstehenden 6 Tabellen niederlegte Material zeigt:

Tabelle I. Elektrolyt: 0.1 n. NaCl.

n	$\varkappa_e$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\Delta\varkappa_S/n\cdot\varkappa$	Mittel
—	0.010774	0.010774	—	—	
2.11	0.011446	0.010186	0.000588	2.6	
4.39	0.010793	0.009553	0.001221	2.6	2.5 %
6.99	0.009946	0.008946	0.001828	2.4	
11.73	0.008496	0.007951	0.002823	2.2	

Tabelle II. Elektrolyt: 0.02 n. NaCl.

n	$\varkappa_e$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\Delta\varkappa_S/n\cdot\varkappa$	Mittel
—	0.002353	0.002353	—	—	
0.991	0.003316	0.002291	0.000062	2.7	
2.64	0.003473	0.002181	0.000172	2.8	
4.01	0.003379	0.002114	0.000239	2.5	2.6 %
4.64	0.003305	0.002082	0.000271	2.5	
6.00	0.003095	0.001995	0.000358	2.5	
11.12	0.002348	0.001745	0.000608	2.3	

Tabelle III. Elektrolyt: 0.1 n. KNO_3.

n	$\varkappa_e$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\Delta\varkappa_S/n\cdot\varkappa$	Mittel
—	0.011963	0.011963	—	—	
0.987	0.012731	0.011711	0.000252	2.1	
1.89	0.012686	0.011446	0.000517	2.3	
3.13	0.012427	0.011127	0.000836	2.2	
4.63	0.011934	0.010712	0.001251	2.3	2.2 %
6.61	0.011210	0.010170	0.001793	2.3	
8.40	0.010608	0.009758	0.002205	2.2	
9.72	0.010185	0.009440	0.002517	2.2	

Fig. 7.

Tabelle IV. Elektrolyt: 0.02 n. KNO_3.

n	$\varkappa_t$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\Delta\varkappa_S/n\cdot\varkappa$	
—	0.002603	0.002603	—	—	
2.06	0.003711	0.002456	0.000147	2.8	
4.45	0.003560	0.002325	0.000278	2.4	2.3 %
8.78	0.002924	0.002104	0.000499	2.2	
11.75	0.002535	0.001990	0.000613	2.0	

Tabelle V. Elektrolyt: $Na_2SO_4.10aq$. 0.0218 **Molekular normal.**

n	$\varkappa_t$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\Delta\varkappa_S/n\cdot\varkappa$	
—	0.004092	0.004092	—	—	
1.019	0.005024	0.003989	0.000103	2.5	
3.21	0.005065	0.003770	0.000322	2.5	2.6 %
6.44	0.004460	0.003405	0.000687	2.6	
9.59	0.003778	0.003023	0.001069	2.7	
12.1	0.003316	0.002806	0.001286	2.6	

Fig. 8. Kurve für $^1/_{50}$ Na_2SO_4.

Tabelle VI. Elektrolyt: 0.0199 n. LiCl.

n	$\varkappa_t$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\Delta\varkappa_S/n\cdot\varkappa$	
—	0.002023	0.002023	—	—	
1.047	0.002971	0.001926	0.000097	4.6 (?)	
2.23	0.003152	0.001877	0.000146	3.2	
5.13	0.002894	0.001709	0.000314	3.0	3.1 %
7.13	0.002582	0.001597	0.000426	3.0	
9.68	0.002187	0.001437	0.000586	3.0	
12.13	0.001893	0.001383	0.000640	2.6 (?)	

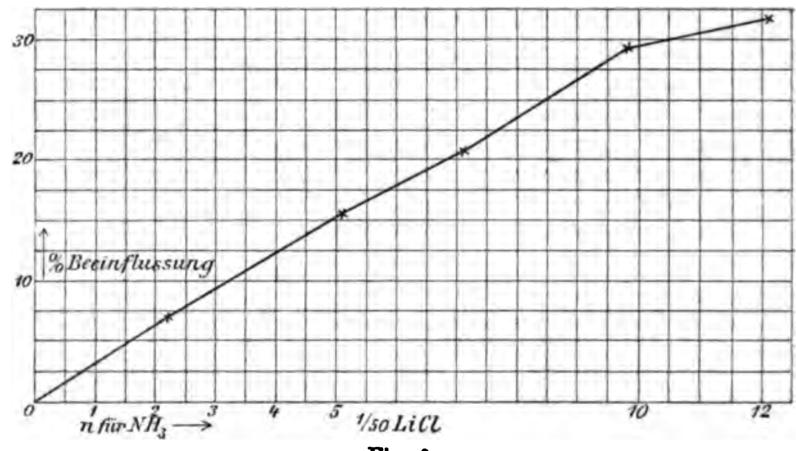


Fig. 9.

1. dafs Ammoniakzusatz die Leitfähigkeit wässeriger Salzlösungen erniedrigt;

2. dafs diese Erniedrigung in einfachen, durch keinerlei Komplikation gestörten Fällen nahezu vollkommen linear verläuft, und zwar entspricht jedem pro Liter gelösten Mol Ammoniak ein Rückgang der Leitfähigkeit von 2—3 %, je nach der Natur des beeinflufsten Salzes. Die Gröfse der Beeinflussung ist aber nur in sehr geringem Grade von der chemischen Natur des untersuchten Salzes abhängig. Die stärkere Beeinflussung des Li-Salzes könnte zu dem Schlufs veranlassen, dafs eine Stufenleiter der Beeinflussung existiert, die mit der Stärke oder der Wanderungsgeschwindigkeit des beeinflufsten Ions zusammenhängt. Am wenigsten wird das sehr starke und schnell wandernde Kaliumion beeinflufst, etwas mehr das ein wenig schwächere und langsamere $Na^{\cdot}$, am meisten das bedeutend langsamere und schwächere $Li^{\cdot}$;

3. dafs die Erniedrigung unabhängig ist von dar Konzentration des Salzes, indem die Gröfsenordnung derselben bei 0.1 und 0.2 normalen Lösungen gleich ist;

4. dafs die Wertigkeit des Anions auf das Phänomen ohne mefsbaren Einflufs ist (vergl. Tabelle V). Das Verhalten mehrwertiger Kationen wurde nicht untersucht, da dieselben als schwächere Ionen mehr oder weniger zu NH_3-Komplexbildungen neigen.

Bemerkenswert ist, dafs die Abweichungen von Kolumne IV in Tab. IV vom linearen Gange gesetzmäfsiger Art zu sein scheinen. Doch ist diese Erscheinung wegen der geringen Gröfse der Ab-

weichung praktisch belanglos. Aufser den vorstehenden Salzen wurden noch Chlorammonium und mehrere organische Aminchlorhydrate untersucht; dieselben zeigen ein höchst interessantes abnormes Verhalten. Sie sind deshalb für den Beweis der oben aufgestellten Hypothese nicht heranzuziehen, weshalb sie weiter unten besonders abgehandelt werden sollen.

Die vorstehende Untersuchung der Leitfähigkeit von Salzen im ammoniakalischen Medium berechtigt dazu, den verzögernden Einflufs des Ammoniaks auf die Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen als bewiesen zu betrachten.

Auch durch eine thermodynamische Betrachtung[1] läfst sich zeigen, dafs die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Ammoniumhydroxyds nicht konstant ist. Stellt man sich zwei Ammoniaklösungen vor, welche beide gleichen Wasserdampfdruck, also gleiche aktive Masse des Wassers besitzen, so ist diese Bedingung geknüpft an das Vorhandensein gleicher Konzentration gelöster Molekeln in beiden. Während aber die eine Lösung nur Ammoniak gelöst enthalte, sei in der anderen ein Teil des Ammoniaks durch indifferente Harnstoffmolekeln ersetzt. In der harnstofffreien Lösung betrage die Ammoniaktension p, in der harnstoffhaltigen p', ebenso sei die Ionenkonzentration in der harnstofffreien Lösung c, in der harnstoffhaltigen c'. Jetzt können wir auf zwei Wegen in isothermer und umkehrbarer Weise Ammoniak von der einen in die andere Lösung transportieren. In beiden Fällen mufs die gleiche (maximale) Arbeit gewonnen werden. Der eine Weg ist der Transport von NH_4OH in Gestalt von Ionen auf osmotischem Wege. Unter der Voraussetzung, dafs nur Konzentrationsarbeit dabei geleistet wird, d. h. nur die Volumenenergie ins Spiel kommt, die Ionen also in beiden Lösungen keine Differenz der freien Energie haben, ist der Ausdruck der dabei gewonnenen maximalen Arbeit $2RT \ln \frac{c}{c'}$.

Der andere Weg ist die isotherme und reversible Überführung des NH_4OH durch Destillation von $1 NH_3$ und $1 H_2O$. In diesem Falle ist die maximale Arbeit $RT \ln \frac{p}{p'}$.

Die Überführung des H_2O verläuft nämlich wegen der Gleichheit des Wasserdampfdruckes beider Lösungen arbeitslos. Durch

[1] Die Anregung zu derselben gab mir Herr Prof. Bodländer in Braunschweig, dem ich dafür bestens danke.

Gleichsetzen der beiden Arbeitsgröfsen erhalten wir jetzt die folgende Gleichung:

$$2RT \ln \frac{c}{c'} = RT \ln \frac{p}{p'}$$

$$\left(\frac{c}{c'}\right)^2 = \frac{p}{p'}$$

oder

$$\frac{c^2}{p} = \frac{c'^2}{p'}\left(= \frac{c''^2}{p''} \text{ u. s. w. } = k\right)^1$$

Das Resultat der Betrachtung also ist, dafs das Quadrat des Quotienten der Ionenkonzentrationen gleich sein mufs dem Quotienten der Ammoniaktensionen der in Betracht gezogenen Lösungen. Ist nun die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Ammoniumhydroxyds eine konstante in verschiedenen Konzentrationen, so ist es gestattet, in der Leitfähigkeit ein exaktes Mafs der Ionenkonzentrationen zu erblicken, also $\varkappa$ für c einzusetzen. Dann mufs bei allen untersuchten Lösungen der Wert $\frac{\varkappa^2}{p}$ ein konstanter sein.

Zur Prüfung der Formel $\frac{\varkappa^2}{p} = k$ mögen 3 Lösungen verglichen werden. Alle 3 enthalten 1.8 Mol. gelösten Stoffes pro Liter. Die erste Lösung (I) ist eine 1.8 normale reine Ammoniaklösung, die zweite (II) eine 0.8 norm. Ammoniaklösung, welcher pro Liter 1 Mol Harnstoff zugesetzt ist, die dritte (III) endlich ist eine pro Liter 0.3 Mol Ammoniak und 1.5 Mol Harnstoff enthaltende Lösung. Der Wert für p der Horizontalreihe I der Tabelle wurde aus Versuchen von Gaus[2] interpoliert, die Werte der Kolumne 3 wurden durch Extrapolation aus den auf S. 19 und 20 gezeichneten Kurven gewonnen.

Tabelle.

	p	$\varkappa \cdot 10^4$	$\varkappa^2$	k
I.	25.2	12.1	147	5.83
II.	11.1	8.53	72.7	6.55
III.	4.2	6.1	37.2	8.75

Wie die Zahlen unmittelbar lehren, besteht keine Konstanz des Quotienten $\frac{\varkappa^2}{p}$, es kann also die gemachte Voraussetzung, dafs die

[1] Die gleiche Beziehung läfst sich auch aus dem Massenwirkungsgesetz bei Konstantsetzung einer Konzentration ableiten.

[2] W. Gaus, Inaug.-Dissertation, S. 42.

Leitfähigkeit ein Mafs der Ionenkonzentration ist, nicht zutreffen. Damit dürfte bewiesen sein, dafs die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Ammoniaks inkonstant ist. Auch geht aus den Zahlen hervor, dafs die Ionenbeweglichkeit mit steigender Ammoniakkonzentration geringer wird, da der Quotient abnimmt.

Analoge Betrachtungen lassen sich auch für verschiedene Ammoniaklösungen von gleicher Ammoniaktension und variierendem chemischen Potential des Wassers anstellen. Schneiden wir in dem Kurvensystem der Dampfdrucke die Dampfdrucklinien durch eine Parallele zur Abscisse, so trifft sie auf den Linien Punkte gleicher Ammoniaktension, aber von verschiedenem Wasserdampfdruck. Dieser letztere wird von 1 Mol gelösten Stoffes um ungefähr 1.8 °/$_0$ erniedrigt. Vergleichen wir beispielsweise 3 Lösungen von der Ammoniaktension 14 mm Hg, so beträgt der Titer der harnstofffreien Lösung (I) 1.055 normal, derjenige der an Harnstoff normalen (II) 1.007, der einer an Harnstoff 1.5 normalen (III) 0.985. Der Wasserdampfdruck w ist also, wenn wir den Dampfdruck des reinen Wassers gleich 100 setzen, für I = 98, II = 96.4, für III = 95.5. Die folgende Tabelle giebt unter N die Normalität des Harnstoffs, n die des Ammoniaks, unter $\varkappa$ die Leitfähigkeiten, unter w die Wasserdampfdrucke an.

Tabelle (p = 14 mm Hg).

N	n	$\varkappa \cdot 10^4$	$\varkappa^2$	w
—	1.055	10.60	112.3	98
1.0	1.007	9.23	85.3	96.4
1.5	0.985	8.70	73.6	95.5

Wieder läfst sich durch eine der vorhergehenden vollkommen analoge Betrachtung thermodynamischer Natur eine Folgerung ableiten, nämlich, dafs bei konstanter Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen $\frac{\varkappa^2}{w} = k$ sein mufs. Bei dem zur Ableitung dieser Folgerung konstruierten Kreisprozefs ist die osmotische Überführung von Ammoniumhydroxyd dieselbe wie vorhin. Die Überführung durch Destillation verläuft hier so, dafs der Transport von Ammoniak, wie vorhin der Transport des Wassers bei konstanter Wassertension, wegen der konstanten Ammoniaktension arbeitslos verläuft, dafs dagegen dem Transport des Wassers eine Arbeit von $RT \ln \frac{w}{w'}$

entspricht. Die Ableitung von $\frac{\varkappa^2}{w} = k$ erfolgt dann aus der Gleichung $2RT \ln \frac{c}{c'} = RT \ln \frac{w}{w'}$; ohne weitere Berechnung geht aus den Zahlen der Tabelle die Inkonstanz von $\frac{\varkappa^2}{w}$ hervor, indem die Zählerwerte ($\varkappa^2$) von Lösung zu Lösung um 15—25$^0/_0$ variieren, während die Nennerwerte nur um 2—3$^0/_0$ abnehmen. Das Resultat spricht also wieder gegen die Konstanz der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des Ammoniumhydroxyds.

Leitfähigkeit von Chlorammonium und Chlorhydraten organischer Amine in ammoniakalischem Medium.

Es war naheliegend, die Beeinflussung, welche die Leitfähigkeit von Chlorammonium durch Ammoniak erfährt, zu messen. Bei diesem Salze war aufser der physikalischen Verzögerung der Ionenwanderung auch noch die Zurückdrängung der Dissoziation durch isohydrische Beeinflussung in Rechnung zu ziehen. Der Verlauf der Beeinflussungskurve mufste daher ein ganz anderer sein, als bei den Alkalisalzen. Es war ausgeschlossen, dafs dieselbe linear verlief. In den folgenden Tabellen steht daher in letzter Reihe die Beeinflussung in Prozent durch das gesamte in der Lösung anwesende Ammoniak.

Tabelle. Elektrolyt: 0.107 n. NH_4Cl.

n	$\varkappa_t$	$\varkappa_S$	$\varDelta\varkappa_S$	$100\varDelta\varkappa_S/\varkappa$
—	0.01337	0.01337	—	—
1.07	0.01341	0.01235	0.00138	10.1
2.13	0.01306	0.01179	0.00194	14.1
3.20	0.01268	0.01138	0.00235	17.1
4.27	0.01235	0.01110	0.00263	19.2

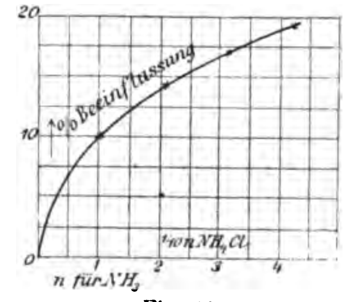


Fig. 10.

Tabelle. Elektrolyt: 0.02 n. NH_4Cl.

n	$\varkappa_t$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\Delta\varkappa_S/\varkappa$
—	0.002847	0.002847	—	—
1.34	0.003002	0.001962	0.000885	31.1
3.30	0.003026	0.001731	0.001116	39.2
6.47	0.002726	0.001671	0.001176	41.3
9.64	0.002436	0.001686	0.001161	40.8
12.18	0.002263	0.001753	0.001094	38.4

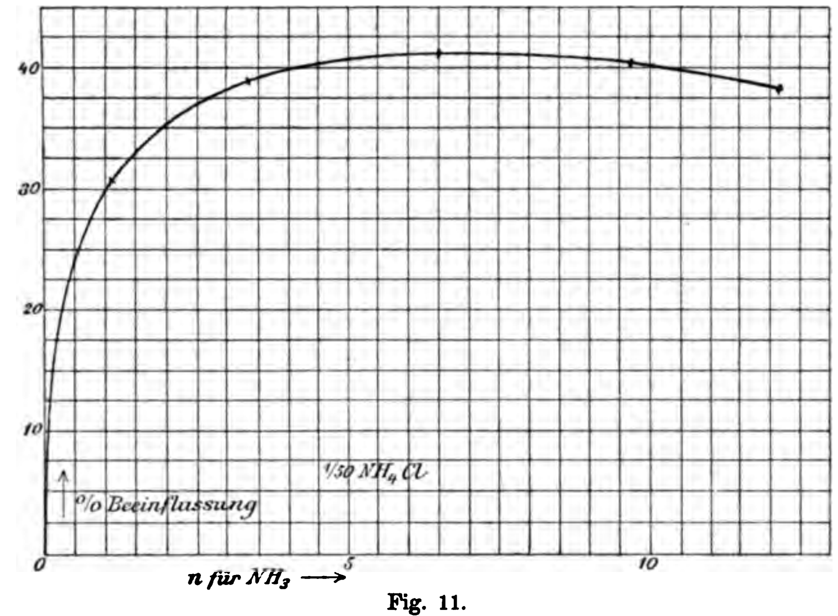


Fig. 11.

Die Berechnungen der $\varkappa_S$-Werte der Tabellen wurden unter der — wohlgemerkt nicht zutreffenden — Voraussetzung gemacht, dafs das Ammoniak keinerlei isohydrische Beeinflussung erfährt, sondern nur seinerseits hemmend auf die Leitfähigkeit des Chlorammoniums wirkt. Die beiden höchsten Ammoniakkonzentrationen zeigen die höchst überraschende Thatsache, dafs der Rückgang der Salmiakleitfähigkeit wenigstens bei Benützung des hier angewendeten Berechnungsschemas einen Maximumpunkt besitzt, von dem an wieder die Leitfähigkeit steigt. Solche Maximumpunkte werden wir auch bei einigen der später untersuchten Amine finden. Die Kurven für 0.1 und 0.2 normal sind natürlich der verschiedenen isohydrischen Beeinflussung entsprechend verschieden gestaltet (vergl. die Kurven).

Von besonderem Interesse ist es, dafs es gelingt, durch Berechnung der isohydrischen Beeinflussung die rein physikalische Komponente der Leitfähigkeitsbeeinflussung zu isolieren und dafs diese von der Gröfse der bei den Alkalisalzen gefundenen molekularen Beeinflussung ist. Allerdings ist diese Berechnung nur bei verdünnten Lösungen möglich. Hier hat die Theorie der Lösungen noch Geltung und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt zu einem Resultat. Die Gröfse der physikalischen Leitfähigkeitsbeeinflussung ist wie beim Salpeter, Kochsalz u. s. w. ca. 2.5%. Nachfolgendes ist die Berechnung der isohydrischen Beeinflussung.

Es gilt die Massenwirkungsgleichung

$$NH^{\cdot}_4 \cdot OH' = k(G - NH^{\cdot}_4).$$

Ist nun c_1 die Ionenkonzentration, C die Konzentration des nicht inonisierten Ammoniaks, so lautet dann die Gleichung

$$c_1 \cdot c_1 = k\ (C - c_1).$$

Fügen wir jetzt c_2 $NH^{\cdot}_4$-Ionen aus Chlorammonium hinzu, so verschwinden durch Rückgang der Dissoziation des Ammoniaks $xNH^{\cdot}_4$- und xOH'-Ionen.

Die Gleichung ist dann:

$$(c_1 - x + c_2) \cdot (c_1 - x) = k(C - (c_1 - x)) .$$

Setzen wir $(c_1 - x) = y$, so ist

$$(c_2 + y)\ y = k(C - y)$$

$$y^2 + (c_2 + k) y - k\,C = 0$$

$$y = c_1 - x = \frac{-c_2 + k}{2} + \sqrt{\left(\frac{c_2 + k}{2}\right)^2 + k\,C}$$

Nun verhält sich die Leitfähigkeit des Ammoniaks L vor der isohydrischen Beeinflussung zu der nach erfolgter Beeinflussung sich einstellenden Leitfähigkeit l wie c_1 zu $c_1 - x$.

Wir haben also die Leitfähigkeit des Ammoniaks, welche wir von der des Ammoniaksalmiakgemisches subtrahieren müssen, um die Leitfähigkeit des Salmiaks zu erhalten:

$$l = \frac{L(c_1 - x)}{c_1} .$$

Diese Berechnung ist ausführbar, da k aus früheren Untersuchungen bekannt ist. Führen wir sie durch für das Gemisch von 0.02-norm. Chlorammonium und 1.034-n. Ammoniak, so erhalten wir $l = 0.000228$. Subtrahieren wir diesen Wert statt des Wertes $L = 0.001040$ von der Leitfähigkeit des Gemisches, so ergiebt sich für die Leitfähigkeit $\varkappa_S$ des Chlorammoniums der Wert 0.002774. Dieser Wert ist um 2.5 % kleiner als die Leitfähigkeit des reinen Chlorammoniums ohne Zusätze. Damit ist sicher und direkt bewiesen, daſs das Ammoniumion durch Ammoniak in genau derselben Weise beeinfluſst wird, wie die Alkalikationen.

Untersuchung von Aminchlorhydrat-Ammoniakgemischen.

n	$\varkappa_s$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\Delta\varkappa_S/\varkappa$
Tabelle. Elektrolyt: 0.0204 n. Methylaminchlorhydrat.				
—	0.002567	0.002567	—	—
0.110	0.002777	0.002393	0.000174	6.8
0.552	0.002966	0.002170	0.000397	15.5
1.02	0.003039	0.002004	0.000563	21.9
Tabelle. Elektrolyt: 0.0198 n. Dimethylaminchlorhydrat.				
—	0.002358	0.002358	—	—
0.110	0.002599	0.002209	0.000241	10.2
0.552	0.002851	0.002033	0.000325	13.8
Tabelle. Elektrolyt: 0.0173 n. Trimethylaminchlorhydrat.				
—	0.001988	0.001988	—	—
0.111	0.002393 (?)	0.001947	0.000041	2.1 (?)
0.55	0.002582	0.001728	0.000260	13.1
1.03	0.002642	0.001602	0.000386	19.4
Tabelle. Elektrolyt: 0.023 n. Tetramethylammoniumchlorid.				
—	0.002464	0.002464	—	—
1.03	0.003035	0.001997	0.000467	19.0
2.19	0.003174	0.001904	0.000560	22.7
4.52	0.003030	0.001800	0.000664	27.0
6.37	0.002813	0.001748	0.000716	29.1
9.26	0.002468	0.001683	0.000781	31.7
12.15	0.002218	0.001713	0.000751	30.5

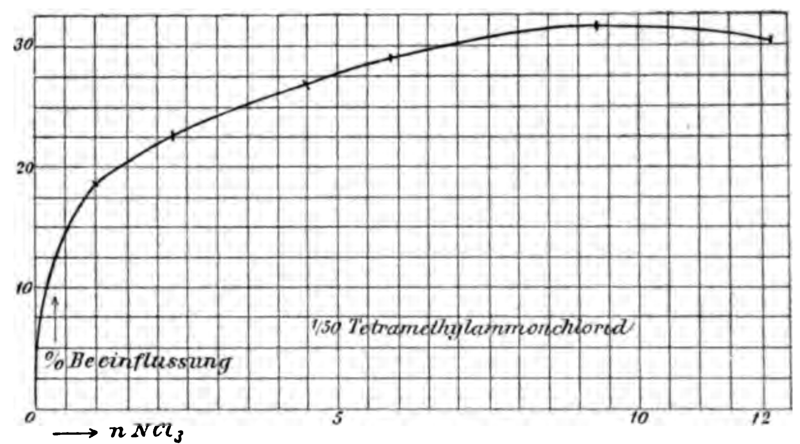


Fig. 12.

Tabelle. Elektrolyt: 0.0207 n. Piperidinchlorhydrat (aus Piperidinbase und HCl hergestellt).

n	$\varkappa_t$	$\varkappa S$	$\Delta\varkappa S$	$100\,\Delta\varkappa S/\varkappa$
—	0.002067	0.002067	—	—
1.015	0.002739	0.001709	0.000358	17.1
2.20	0.002896	0.001626	0.000441	21.3
4.48	0.002789	0.001554	0.000513	24.8
6.38	0.002647	0.001587	0.000480	23.2
9.42	0.002398	0.001628	0.000439	21.2
12.06	0.002247	0.001737	0.000330	16.0

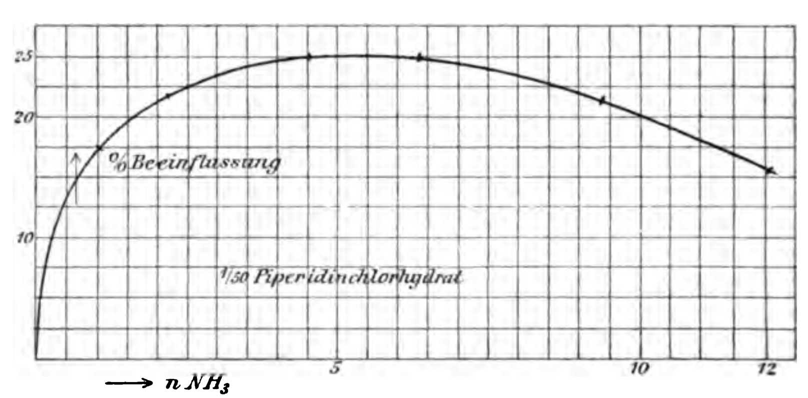


Fig. 13.

Tabelle. Elektrolyt: 0.105 n. Methylaminchlorhydrat.

—	0.011580	0.01158	—	—
0.693	0.012155	0.01127	0.00031	2.7
1.39	0.012155	0.01102	0.00056	4.9
2.78	0.011963	0.01067	0.00091	7.9
4.17	0.011633	0.01037	0.00121	10.4

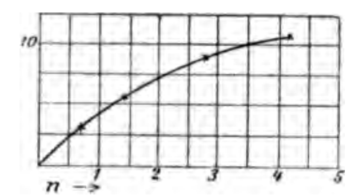


Fig. 14. $^1/_{10}$ Methylaminchlorhydrat.

n	$\varkappa_t$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\,\Delta\varkappa_S/\varkappa$

Tabelle. Elektrolyt: 0.099 n. Dimethylaminchlorhydrat.

—	0.01085	0.01085	—	—
0.693	0.01137	0.01048	0.00037	3.4
1.39	0.01139	0.01026	0.00059	5.4
2.78	0.01121	0.00991	0.00094	8.7
4.17	0.01098	0.00971	0.00114	10.5

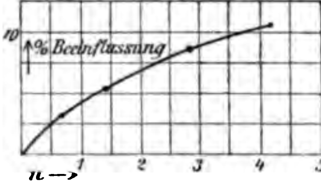


Fig. 15. $^1/_{10}$ Dimethylaminchlorhydrat.

Tabelle. Elektrolyt: 0.087 n. Trimethylaminchlorhydrat.

—	—	—	—	—
0.693	0.01059	0.00970	—	—
1.39	0.01065	0.00952	—	—
2.78	0.01044	0.00914	—	—
4.17	0.01012	0.00885	—	—

(Durch ein nachträglich nicht mehr zu kontrollierendes Versehen hat sich für die ammoniakfreie Lösung ein falscher Wert ergeben. Der Gang der Zahlen schliefst sich aber augenscheinlich dem bei den übrigen 0.1-normalen an Aminchlorhydratlösungen gefundenen Gange an.)

Tabelle. Elektrolyt: 0.09 n. Piperidinchlorhydrat.

—	0.00854	0.00854	—	—
0.693	0.00951	0.00863	?*	—
1.39	0.00951	0.00838	0.00016	1.9
2.78	0.00948	0.00819	0.00035	4.1
4.17	0.00931	0.00805	0.00049	5.7

* (Diese Bestimmung dürfte infolge CO_2-Fehlers fehlerhaft sein.)

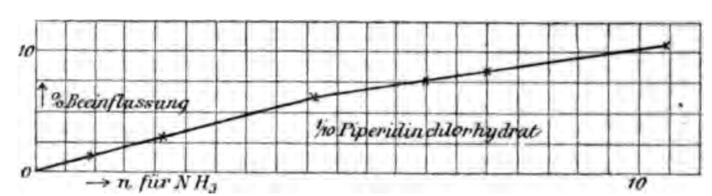


Fig. 16.

Tabelle. Elektrolyt: 0.1036 n. Piperidinchlorhydrat (aus Piperidinbase und HCl hergestellt).

n	$\varkappa_e$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\,\Delta\varkappa_S/\varkappa$
—	0.00936	0.00936	—	—
0.878	0.01021	0.00923	0.00012	1.3
2.23	0.01034	0.00907	0.00029	3.1
4.56	0.00999	0 00877	0.00059	6.3
6.49	0.00971	0.00866	0.00070	7.5
7.39	0.00952	0.00856	0.00080	8.6
10.43	0.00906	0.00839	0.00097	10.3

Tabelle. Elektrolyt: 0.115 n. Tetramethylammoniumchlorid.

n	$\varkappa_e$	$\varkappa_S$	$\Delta\varkappa_S$	$100\,\Delta\varkappa_S/\varkappa$
—	0.01120	0.01120	—	—
0.991	0.01163	0.01061	0.00059	5.3
2.14	0.01149	0.01022	0.00098	8.7
4.51	0.01082	0.00958	0.00162	14.5
9.00	0.00959	0.00879	0.00241	21.6
11.84	0.00895	0.00842	0.00278	24.8

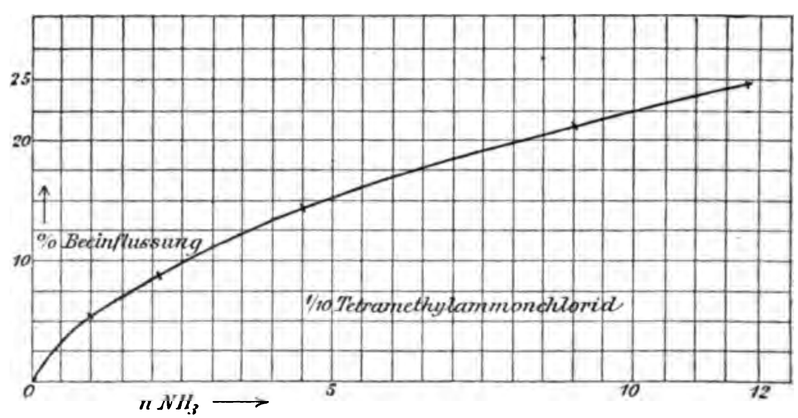


Fig. 17.

Wie das vorstehende Tabellenmaterial ergiebt, weicht das Verhalten der Chlorhydrate der organischen Stickstoffbasen vollkommen von dem der anorganischen Salze ab, und nähert sich erheblich dem Verhalten von $NH_4Cl + NH_3$.

Dies ist offenbar im wesentlichen daraus zu erklären, dafs Ammoniak das Amin teilweise aus dem Salz verdrängt, und nun sowohl freies Amin wie freies Ammoniak neben beider Salzen vorhanden sind und der isohydrischen Beeinflussung letzterer unterliegen.

Auffällig ist nur die sehr starke Wirkung auf das Tetramethylammoniumchlorid, welches nach der scheinbaren Stärke des Tetramethyliums gegenüber dem Ammonium annähernd ähnlich wie NaCl (s. S. 126) oder KNO_3 beeinflufst werden sollte.

Die weitere Untersuchung dieser Einflüsse soll später erfolgen. Hier darf als festgestellt gelten, dafs die Gegenwart des Ammoniaks in der That einen erheblich verzögernden Einflufs auf die Beweglichkeit von Ionen in wässeriger Lösung ausübt.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Professor Abegg für die Anregung zu der vorstehenden Arbeit und die überaus liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung herzlich zu danken.

Breslau, Physikalisch-chemische Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1901.

Über das Verhalten salzsaurer Metazinnsäurelösungen gegenüber Schwefelwasserstoff.

Von

GUNNER JÖRGENSEN, Cand. pharm.

Es ist eine bekannte Sache, dafs Schwefelwasserstoff alles Zinn sowohl aus Zinnsäure- als Metazinnsäurelösungen ausfällt; während aber die in den gemeinen Metallsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschläge gewöhnlich Sulfide in wasserhaltigem Zustande sind, bestehen die in Stannilösungen entstehenden Fällungen gewöhnlich nicht ausschliefslich aus Stannisulfid, sondern sie enthalten, wenn auch Überschufs von Schwefelwasserstoff angewandt wird, zugleich wechselnde Mengen von Zinnsäure.

BARFOED[1] hat erst sowohl bei der Zinnsäure als bei der Metazinnsäure diese Schwefelwasserstoffniederschläge analysiert, und er hat hierdurch die obgenannte Thatsache nachgewiesen, dafs die Niederschläge nicht reine Schwefelverbindungen sind, und er hat ferner konstatiert, dafs die in Zinnsäurelösungen durch Schwefelwasserstoff entstehenden Niederschläge weit schwefelhaltiger als die Metazinnsäurefällungen sind.

Es ist aber BARFOED nicht gelungen, zu erläutern, welche Faktoren die Thatsache bedingen, dafs der Schwefelgehalt der Niederschläge in einer anscheinend regellosen Weise variiert, und es schien mir deshalb ein Anlafs vorhanden zu sein, diese Frage zu untersuchen, um so mehr, als ich in der später erschienenen Litteratur nichts gefunden habe, welches darauf deutete, dafs man betreffs dieses Punktes Klarheit erzielt hat.

Aus dem Aufsatze BARFOED's, welcher u. a. das Verhalten der Zinnsäuren gegenüber Schwefelwasserstoff bespricht, teile ich das folgende mit.

Mit Metazinnsäurelösungen hat BARFOED drei Versuche angestellt, welche ergaben, dafs die Niederschläge nach Stehen 2 Tage

[1] Nogle, Undersögelser over de isomeriske Tinsyrer. Videnskab. Selskabs Skr. R. V., B. 7.

lang mit Schwefelwasserstoff 8.61—15.67 Teile Schwefel auf 59 Teile Zinn enthielten. Fünf Versuche mit Zinnsäurelösungen ergaben aber Niederschläge mit 25.11—30.96 Teilen Schwefel auf 59 Teile Zinn. Aus einer einzelnen Untersuchung des fast weifsen Niederschlages, welcher durch die Versetzung einer Metazinnsäurelösung mit ein wenig Schwefelwasserstoff langsam gebildet wird, ergab sich, dafs dieser, wenn er gleich nach der Aussetzung von der Lösung abfiltriert wurde, fast ausschliefslich aus Metazinnsäure bestand (es fanden sich nämlich nur 0.76 Teile Schwefel auf 59 Teile Zinn). Aufser diesem einzelnen Falle hat Barfoed nicht den Einflufs der Zeit auf den Schwefelgehalt der Metazinnsäurefällungen untersucht, wahrscheinlich weil er durch seine Untersuchungen über die Zusammensetzung der Niederschläge, welche in den eine Mischung von gemeiner Zinnsäure und Metazinnsäure enthaltenden Lösungen entstehen, zu dem Resultat gelangt war, dafs die Zeit keinen nachweisbaren Einflufs ausübt, und seine Untersuchungen über die Schwefelwasserstoffniederschläge der Zinnsäurelösungen weisen auch keine solche Abhängigkeit auf. Barfoed legt der Schwefelwasserstoffkonzentration auch keinen wesentlichen Einflufs bei, denn er giebt an, dafs, wenn die Mischung nach Sättigung mit Schwefelwasserstoff mehrere Tage lang bei häufigem Schütteln stand und vor der Filtration stark nach Schwefelwasserstoff roch, war nur geringer Grund vorhanden anzunehmen, dafs die verschiedene Zusammensetzung der Niederschläge von einem gröfseren oder kleineren Überschufs an Schwefelwasserstoff abhängig wäre, wogegen diese Variationen vielmehr von der besonderen Beschaffenheit der angewandten Lösungen herrührten. Ferner hat Barfoed nachgewiesen, dafs die in zinnsäurehaltigen Metazinnsäurelösungen entstehenden Schwefelwasserstoffniederschläge gleich nach der Aussetzung eine geringe Menge Chlorwasserstoff enthalten, nach Stehen 48 Stunden lang unter der Flüssigkeit wird aber aller Chlorwasserstoff zu der Lösung abgegeben. Da er bei der Untersuchung des Verhaltens reiner Zinnsäurelösungen gegenüber Schwefelwasserstoff angiebt, dafs diese Niederschläge frei von Chlorwasserstoff sind, ist diese Wirkung demnach der Metazinnsäure zu verdanken.

Später wird Th. Scheerer[1] nachgewiesen haben, dafs man aus salzsauren Metazinnsäurelösungen mittels Durchleiten von Schwefelwasserstoff mehrere Tage lang Zinndisulfid in wasserhaltigem Zu-

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] 3, 472.

stande herstellen kann, und die von ihm für die in verschiedener Weise getrockneten Niederschläge angegebenen Prozentzahlen entsprechen auch ziemlich gut den Formeln SnS_2, $2H_2O$ und SnS_2, H_2O. Hierzu ist aber zu bemerken, dafs SCHEERER's Angabe, dafs neutrales Zinnchlorid durch Lösung in vielem Wasser in Metazinnchlorid übergeht, unrichtig ist, was sich durch die von BARFOED in dem obigen Aufsatze für die beiden Zinnsäuremodifikationen angegebene Scheidungsmethode nachweisen läfst. Versetzt man nämlich eine sehr verdünnte, frische Stannichloridlösung mit einem Überschufs an Natriumhydroxyd, bleibt die Lösung klar sogar bei Stehen. Läfst man dagegen die verdünnte salzsaure Lösung die Nacht über stehen, ergiebt sie mit Natron im Überschufs eine beträchtliche Fällung von Metazinnsäure. Bei einem einzelnen Versuche fand ich, dafs 75 % der Zinnsäure im Laufe von 18 Stunden in Metazinnsäure überführt waren, ohne dafs die saure Lösung Metazinnsäure ausgeschieden hatte; übrigens ist es ja aber bekannt, dafs sowohl der Säuregrad als die Temperatur in dieser Beziehung von Bedeutung sind. SCHEERER, der eine konzentrierte Zinntetrachloridlösung mit Schwefelwasserstoffwasser verdünnt hat, kann demnach nicht mit Metazinnsäure gearbeitet haben, falls nicht die konzentrierte Zinnsäurelösung während längerer Zeit gestanden hat, aber nichts deutet darauf, dafs dies der Fall ist.

Die Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, war also diese, eine Aufklärung davon ausfindig zu machen, welche Verhältnisse bei der Fällung der Zinnsäurelösungen mit Schwefelwasserstoff auftreten, und wie die Reaktion überhaupt aufzufassen ist. Ich zog es vor, mit Metazinnsäurelösungen zu arbeiten, weil diese die am wenigsten schwefelhaltigen Niederschläge ergeben, und aus dieser Ursache eine grofse Wahrscheinlichkeit vorhanden war, dafs durch die Untersuchung derselben die Variationen am deutlichsten erscheinen würden, und dafs man demnach am besten einen Einblick in dem Einflufs der verschiedenen Faktoren auf den Reaktionsverlauf bekommen könne.

Da es vielleicht nicht für bewiesen gehalten werden darf, dafs nur zwei Zinnsäuremodifikationen existieren, unterlasse ich es nicht, anzuführen, dafs in diesem Aufsatze unter Metazinnsäure eine Zinnsäure mit folgenden analytischen Kennzeichen zu verstehen ist: Sie ist löslich in Kaliumhydroxyd und schwacher Salzsäure, schwer löslich in Salzsäure vom spez. Gew. 1.1 und aufserordentlich schwer

löslich in Natriumhydroxyd. Sie entsteht nebst einer anderen Zinnsäureform durch die Einwirkung konzentrierter Salzsäure auf das Oxydationsprodukt von Zinn mit Salpetersäure.

Es schien mir wahrscheinlich, dafs der Prozefs nach den Untersuchungen BARFOED's in folgender Weise aufzufassen wäre.

Eine Lösung von Metazinnsäure in einer schwachen Chlorwasserstofflösung ergiebt nach Stehen einen Niederschlag von Metazinnsäure. Versetzt man mit Schwefelwasserstoff, wird dieses Aussetzen beschleunigt, und der Schwefelwasserstoff wird dann auf die gefällte Metazinnsäure einwirken und sich mit derselben nach folgender Reaktionsgleichung langsam umsetzen:

$$Sn(OH)_4 + 2H_2S = SnS_2 + 4H_2O.$$

Da sich aber aus BARFOED's Untersuchungen ergiebt, dafs die Umbildung der Metazinnsäure in Zinndisulfid sehr unvollständig ist, mufs der Prozefs entweder eine reziproke sein, oder sie mufs sehr langsam erfolgen; sei es aber, dafs das eine oder das andere der Fall ist, liegt sicherlich eine Massenwirkung des gelösten Schwefelwasserstoffs vor.

Ich habe die Frage von diesem Gesichtspunkte aus behandelt und Versuche mit Variationen folgender Faktoren angestellt:

1. Die Schwefelwasserstoffkonzentration.
2. Die Zinnkonzentration.
3. Die Zeit.
4. Die Temperatur.
5. Die Chlorwasserstoffkonzentration.

Ehe ich die Ergebnisse dieser Untersuchungen mitteile, wird aber zuerst die angewandte Untersuchungsmethode beschrieben werden.

Das von mir zur Herstellung der salzsauren Metazinnsäurelösungen benutzte Verfahren stimmt mit dem von BARFOED angegebenen überein, indem geraspeltes Zinn, welches eine Spur von Eisen enthielt, aber sonst rein war, mittels Salpetersäure oxydiert wurde, wonach die entstandene Metazinnsäure ausgewaschen und getrocknet wurde. Aus dieser Metazinnsäure, von welcher verschiedene Präparate 61—66 % Zinn enthielten, wurde eine abgewogene Menge mit etwa 3 mal so viel konzentrierter Salzsäure eine oder mehrere Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt, wonach der ungelöste Rückstand 4—6 mal mit Salzsäure vom spez. Gew. 1.1 ausgewaschen wurde. Durch diese Behandlung mit Salzsäure wird

das Eisen gelöst und etwa 40 % der Metazinnsäure gehen verloren, indem ein Teil davon in Zinnsäure umgebildet und ein Teil gerade hin von der 20 %-haltigen Salzsäure gelöst wird. Die übrig gebliebene Metazinnsäure, in welcher gemeine Zinnsäure höchstens zu spüren war, wurde in Wasser gelöst, die Lösung wurde bis auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, und dann wurden genau abgemessene Mengen in Mefskolben von 100 ccm verteilt. Es wurden ev. bestimmte Volumina anderer Flüssigkeiten (Salzsäure von gekannter Konzentration oder Wasser) und dann Schwefelwasserstoffwasser bis an die Marke zugesetzt. Die Kolben wurden sogleich mit dicht schliefsenden Korkstöpseln verschlossen, welche mit Paraffin überzogen wurden. Das Schwefelwasserstoffwasser wurde in einer grösseren Flasche hergestellt, welche mit einem Stöpsel versehen wurde, wodurch zwei Röhren führten, eine kleine kniegebogene, die nur eben durch den Stöpsel reichte, und eine hebergebogene, die bis an den Boden der Flasche reichte. Diese letztere Röhre war mit Kautschukschlange, mit Quetschhahn und Auslaufspitze, wie die gewöhnlichen Büretten, versehen. Durch Blasen in die kurze Röhre wurde der Heber gefüllt, und die Kolben wurden jetzt schnell nach einander gefüllt. Es wurden vor und nach dem Füllen der Kolben aus dem Schwefelwasserstoffwasser Proben entnommen, welche in dicht verschlossenen Flaschen hingestellt wurden, um zur Bestimmung der Konzentration des Schwefelwasserstoffwassers benutzt zu werden. Die Kolben wurden in ein gröfseres Wasserbad mit ziemlich konstanter Temperatur hingestellt und mitunter geschüttelt, oder in einzelnen der Versuchsreihen wurden sie in einen Schüttelapparat angebracht, wodurch der Niederschlag stets in der Flüssigkeit aufgeschlemmt blieb.

Die Zinnmenge wurde in einem besonderen Teile der salzsauren Metazinnsäurelösung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, Abfiltration des Niederschlages und dessen Glühen mit Ammoniumkarbonat zu konstantem Gewicht bestimmt.

Die Menge von Schwefelwasserstoff in dem Schwefelwasserstoffwasser oder in der über dem Zinnniederschlag in den Mefskolben stehenden klaren Lösung wurde in folgender Weise bestimmt: In eine Flasche von 200 ccm mit Glasstöpsel wurden etwa 100 ccm kaltes Wasser und ein wenig Stärkelösung gegossen. Der Mefskolben wurde entkorkt, und es wurde sogleich ein aliquotes Volumen der Lösung abpipettiert, welches in die mit Glasstöpsel versehene Flasche gegossen wurde. Das Aufsaugen mufs mit Vorsicht erfolgen, damit

nichts von dem Niederschlage in die Pipette aufgesogen wird. Die abgemessene Flüssigkeit wurde mittels einer Lösung von Jod in Jodkalium titriert, bis die entstandene Blaufärbung nach Schütteln sich hielt. Die benutzte Jodlösung war etwa $^1/_{17}$ normal. Diese Methode scheint mir vorzüglich zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, da ich niemals über den Übergangspunkt bei der Titration in Zweifel gestanden habe. F. MOHR[1] erklärt freilich die Methode für unbrauchbar deshalb, dafs der Übergang nicht scharf ist; ich kann aber seiner Meinung in diesem Punkte gar nicht beitreten. Es kommt freilich bisweilen vor, dafs eine schmutzigrötliche Farbe entsteht, ehe die blaue Farbe zum Vorschein kommt; sie verschwindet aber wieder bei Schütteln und ist nicht mit der blauen zu verwechseln. Die gröfste und wahrscheinlich einzige Ursache zum Fehler, welche diese Bestimmung mit sich führt, ist die grofse Flüchtigkeit des Schwefelwasserstoffes aus wässerigen Lösungen; gegen diese wird man aber auch kämpfen müssen, wenn man andere Methoden benutzt, und sie läfst sich sicherlich vermindern, so dafs sie ohne besondere Bedeutung wird, wenn man nicht zu starkes Schwefelwasserstoffwasser benutzt, bei der Abmessung und der Titration schnell arbeitet, dafür Sorge trägt, dafs die Temperatur nicht zu hoch ist und ferner die Flaschen und Kolben dicht verschlossen hält. Ein anderer kleinerer Fehler, auf welchen keine Rücksicht genommen ist, ist das Volumen, welches der enstandene Schwefelwasserstoffniederschlag in den Mefskolben einnimmt; dies ist aber auch ohne Bedeutung, weil es bei den angestellten Untersuchungen höchstens 0.3 ccm betragen hat.

Auf welchen Grad von Genauigkeit man bei der Titration des Schwefelwasserstoffwassers von verschiedener Konzentration rechnen kann, ergiebt sich aus folgender Versuchsreihe.

In 6 Mefskolben von 100 ccm wurden verschiedene Mengen von destilliertem Wasser abgemessen, und dann wurden die Kolben bis an die Marke mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllt.

	Millimol: H_2S in 1 Liter		
Schwefelwasserstoffwasser	Gefunden	Aus dem Mittel berechnet	Differenz
70 ccm	30.08	29.91	+0.17
50	21.30	21.36	÷0.06
25	10.21	10.68	÷0.47
15	6.60	6.41	+0.19
10	4.39	4.27	+0.12
5	2.20	2.14	+0.06

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* 12, 292.

Wenn man in der oben beschriebenen Weise arbeitet, erhält man eine Bestimmung der Menge Schwefelwasserstoff, welche zugesetzt ist, und der Menge, welche in der Lösung zurückbleibt, und die Differenz zwischen diesen beiden Zahlen drückt also die Schwefelwasserstoffmenge aus, die durch die Metazinnsäure absorbiert ist. Ich habe aber bei einem einzelnen Versuche die Schwefelmenge in dem Niederschlage selbst bestimmt, um eine sichere Entscheidung davon zu erzielen, wie dieser nach der Einwirkung eines grofsen Überschusses an Schwefelwasserstoff während längerer Zeit zusammengesetzt ist, weil die indirekte Methode unter solchen Umständen nicht brauchbar ist. Der Schwefelwasserstoffniederschlag wurde bei diesem Versuche durch Dekantieren ausgewaschen, bis die abgezogene, klare Flüssigkeit einen Tropfen Jodlösung nicht entfärbte, und dann wurde ein Überschufs an einer titrierten Jodlösung zugesetzt. Freies Jod wirkt auf das Zinnsulfid nach folgender Gleichung:

$$SnS_2 + 2J_2 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HJ + S_2.$$

Nach Stehen 5—6 Stunden lang wurde der Überschufs an freiem Jod mittels Natriumthiosulfat zurücktitriert, indem gegen Ende der Titration Stärke zugesetzt wurde. Es wurde Dekantieren angewandt, weil BARFOED nachgewiesen hat, dafs der Schwefelwasserstoffniederschlag durch Eintrocknen Schwefelwasserstoff verliert. P. v. BERG[1] hat vorgeschlagen, die Menge von Zink- und Kadmiumsulfid durch Titration mittels Jod in salzsaurer Lösung zu bestimmen. Die zur Bestimmung dieser Schwefelmetalle nötige Versetzung mit Salzsäure ist bei Zinndisulfid überflüssig; der Niederschlag ist nach der Titration vollständig weifs.

Ferner ist in vielen Fällen die Menge von freiem Chlorwasserstoff, die sich in der Lösung findet, durch Titration eines abgemessenen Volumens des klaren Filtrates mittels $^1/_{10}$ normalem Natron bestimmt worden. Diese Titration wurde gleich nach dem Abpipettieren des Volumens Lösung, die zu der Schwefelwasserstoffbestimmung dienen sollte, angestellt. Es wurde Methylorange angewandt, weil dieser Indikator gegenüber Schwefelwasserstoff wie gegenüber anderen Säuren, welche in wässeriger Lösung nur in sehr geringem Grade dissoziiert sind, unempfindlich ist. Dies läfst sich nachweisen, wenn man dem Schwefelwasserstoffwasser mit einem Tropfen Methylorangelösung (1—1000) und dann mit einem Tropfen $^1/_{10}$ normales Natron versetzt; hierdurch erscheint die gelbe

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **26**, 23.

Farbe gleich. Es ist demnach nicht notwendig, vor der Titration den Schwefelwasserstoff auszutreiben, was nötig ist, wenn man Fenolftaleïn anwendet, denn gegenüber diesem Indikator wirkt der Schwefelwasserstoff wie eine einbasische Säure. Dafs dies der Fall ist, davon habe ich mich durch vergleichende Titrationen von Schwefelwasserstoffwasser mittels Jod und Natron überzeugt, woraus sich ergab, dafs erst wenn die Verbindung NaSH gebildet war, die rote Farbe erschien. Dies stimmt auch damit überein, dafs der Schwefelwasserstoff nach seiner Neutralisationswärme gegenüber gelösten Basen als eine einbasische Säure aufzufassen ist, eine Thatsache, welche von J. THOMSEN[1] nachgewiesen ist.

Indem ich zu einer schematischen Zusammenstellung der von mir durch die oben beschriebene Arbeitsmethode erreichten Resultate übergehe, bemerke ich nur im voraus, dafs als Einheit für die Zeit Stunden, für die Konzentrationen Milligrammmoleküle (durch Mgm. bezeichnet) in 1 Liter gewählt sind.

1. Die Schwefelwasserstoffkonzentration.

I. Temperatur: 18° C. Stehen: 53 Stunden.
Mgm. Metazinnsäure: 8.6.
„ Chlorwasserstoff: 118.

Mgm. H_2S zugesetzt	Mgm. H_2S in der Lösung gefunden	Mgm. H_2S durch das Zinn absorbiert	Mgm. SnS_2 gebildet	Mgm. $Sn(OH)_4$ übrig
5.3	3.0	2.3	1.15	7.45
10.7	6.6	4.1	2.05	6.55
16.0	10.5	5.5	2.75	5.85
26.7	17.2	9.5	4.75	3.85
37.4	25.3	12.1	6.05	2.55
48.1	34.5	13.6	6.80	1.80

II. Temperatur: 18° C. Stehen: 53 Stunden.
Mgm. Metazinnsäure: 8.4.
„ Chlorwasserstoff: 147.

Mgm. H_2S zugesetzt	Mgm. H_2S in der Lösung gefunden	Mgm. H_2S durch das Zinn absorbiert	Mgm. SnS_2 gebildet	Mgm. $Sn(OH)_4$ übrig
5.0	3.3	1.7	0.85	7.55
10.0	6.9	3.1	1.55	6.85
15.0	10.4	4.6	2.30	6.10
25.0	17.7	7.3	3.65	4.75
35.0	25.6	9.4	4.70	3.70
45.0	33.5	11.5	5.75	2.65

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3**, 187.

2. Die Zinnkonzentration.

III. Temperatur: 15° C. Stehen: 50 Stunden.
Mgm. Schwefelwasserstoff: 56.7.
„ Chlorwasserstoff: 106.

Mgm. $Sn(OH)_4$ zugesetzt	Mgm. H_2S in der Lösung	Mgm. H_2S durch das Zinn absorbiert	Mgm. SnS_2 gebildet	Mgm. $Sn(OH)_4$ übrig
25.2	28.4	28.3	14.15	11.05
12.6	39.2	17.5	8.75	3.85
8.4	45.3	11.4	5.70	2.70
7.6	46.2	10.5	5.25	2.35
3.8	51.6	5.1	2.55	1.25

IV. Temperatur: 14° C. Stehen: 50 Stunden.
Mgm. Schwefelwasserstoff: 45.2.
„ Chlorwasserstoff: 108.

Mgm. $Sn(OH)_4$ zugesetzt	Mgm. H_2S in der Lösung	Mgm. H_2S durch das Zinn absorbiert	Mgm. SnS_2 gebildet	Mgm. $Sn(OH)_4$ übrig
25.4	22.6	22.6	11.30	14.10
12.7	30.7	14.5	7.25	5.45
8.5	34.5	10.7	5.35	3.15
7.6	35.1	10.1	5.05	2.55
3.8	40.6	4.6	2.30	1.50
2.5	42.0	3.2	1.60	0.90

3. Die Zeit.

V. Temperatur: 10° C.
Mgm. Metazinnsäure: 8.4.
„ Schwefelwasserstoff: 48.1.

Die Zeit Stunden	Mgm. H_2S in der Lösung	Mgm. H_2S durch das Zinn absorbiert	Mgm. SnS_2 gebildet	Mgm. $Sn(OH)_4$ übrig	Mgm. HCl in der Lösung
0.8	47.1	1.0	0.50	7.90	24.0
4.5	46.5	1.6	0.80	7.60	24.6
24	43.7	4.4	2.20	6.20	24.8
48	41.6	6.5	3.25	5.15	25.0
72	39.6	8.5	4.25	4.15	25.0
96	38.7	9.4	4.70	3.70	25.0

VI. Temperatur: 23° C. Im Schüttelapparat.
Mgm. Metazinnsäure: 28.5.
„ Schwefelwasserstoff: 21.5.
„ Chlorwasserstoff: 51.2.

Die Zeit Stunden	Mgm. H_2S in der Lösung	Mgm. H_2S durch das Zinn absorbiert	Mgm. SnS_2 gebildet	Mgm. $Sn(OH)_4$ übrig	Mgm. HCl in der Lösung
1.33	16.7	4.8	2.40	26.10	49.8
2.30	16.0	5.5	2.75	25.75	50.0
4.15	14.4	7.1	3.55	24.95	50.3
8.05	12.6	8.9	4.45	24.05	50.4

VII. Die Verhältnisse wie bei VI, nur
Mgm. Chlorwasserstoff: 285.2.

Die Zeit Stunden	Mgm. H_2S in der Lösung	Mgm. H_2S durch das Zinn absorbiert	Mgm. SnS_2 gebildet	Mgm. $Sn(OH)_4$ übrig
1.4	18.6	2.9	1.45	27.05
2.3	18.0	3.5	1.75	26.75
4.2	16.4	5.1	2.55	25.95
8.1	14.6	6.9	3.45	25.05

4. Die Temperatur.

VIII. Stehen: 23 Stunden.
Mgm. Metazinnsäure: 13.7.
„ Schwefelwasserstoff: 11.6.
„ Chlorwasserstoff: 37.5.

Temperatur	Mgm. H_2S in der Lösung	Mgm. H_2S durch das Zinn absorbiert	Mgm. SnS_2 gebildet	Mgm. $Sn(OH)_4$ übrig
13°	8.3	3.3	1.65	12.05
20	8.0	3.6	1.80	11.90
35	5.8	5.8	2.90	10 80

IX. Die Verhältnisse wie bei VIII, nur Stehen 47.5 Stunden lang.

Temperatur	Mgm. H_2S in der Lösung	Mgm. H_2S durch das Zinn absorbiert	Mgm. SnS_2 gebildet	Mgm. $Sn(OH)_4$ übrig
13°	7.9	3.7	1.85	11.85
20	6.6	5.0	2.50	11.20
35	4.4	7.2	3.60	10.10

X. Die Verhältnisse wie bei VIII, nur Stehen 95 Stunden lang.

Temperatur	Mgm. H_2S in der Lösung	Mgm. H_2S durch das Zinn absorbiert	Mgm. SnS_2 gebildet	Mgm. $Sn(OH)_4$ übrig
13°	6.3	5.3	2.65	11.05
20	5.2	6.4	3.20	10.50
35	3.1	8.5	4.25	9.45

Aus diesen Tabellen ersieht man, daſs eine Vergröſserung der Schwefelwasserstoffkonzentration und der Zinnkonzentration sowie eine Verlängerung der Einwirkungszeit und eine Erhöhung der Temperatur bewirken, daſs eine reichlichere Absorption des Schwefelwasserstoffes erfolgt. Es findet sich jedoch kein Fall, wo die Metazinnsäure in Zinndisulfid völlig umgebildet worden ist, sogar wenn, wie in Versuchsreihe V und den letzten Versuchen der früheren Reihen, ein reichlicher Überschuſs an Schwefelwasserstoff gegenwärtig war. Es ist auch nicht in irgend einem der Versuche, wo die Metazinnsäure, wie in den Reihen VI—X, in ziemlich beträchtlichem Überschuſs gegenwärtig war, eine vollständige Absorption des Schwefelwasserstoffes erfolgt. Ferner ergiebt sich, daſs in keiner der Versuchsreihen ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist, sondern daſs die Umbildung der Metazinnsäure in Zinndisulfid immer ganz langsam erfolgt.

Der Einfluſs der Chlorwasserstoffkonzentration ergiebt sich aus einer Vergleichung der Reihen I und II, jedoch am deutlichsten aus VI und VII, wo alle anderen Faktoren ganz die gleichen waren, während der Unterschied zwischen den Chlorwasserstoffkonzentrationen sehr beträchtlich war (das Gewichtsverhältnis ist 2 : 11).

Es ergiebt sich, daſs die Schnelligkeit, mit welcher die Metazinnsäure Schwefelwasserstoff aufnimmt, bei zunehmender Chlorwasserstoffkonzentration beträchtlich abnimmt.

Die früher erwähnte, von Barfoed nachgewiesene Thatsache, daſs die ausgefällte Metazinnsäure gleich nach der Aussetzung des Niederschlages Chlorwasserstoff enthält, daſs aber dieser wieder in der Zeit von zwei Tagen zu der Lösung abgegeben wird, bestätigt sich aus den Versuchsreihen V und VI.

Wenn auch diese Ergebnisse die früher aufgestellte Mutmaſsung

stützen, dafs man den zwischen der Metazinnsäure und dem Schwefelwasserstoff erfolgenden Prozefs als eine Massenwirkung des letzteren Stoffes, des einzigen wirksamen Stoffes, der nach verhältnismäfsig kurzer Zeit in der Lösung gegenwärtig ist, auffassen mufs, beweisen sie jedoch nicht, wie der ganze Prozefs erfolgt. Um dies zu erläutern, war es notwendig zu untersuchen, inwiefern man mit einem Gleichgewichtszustande zwischen dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser zu thun hat, oder ob die Umbildung der Metazinnsäure in Zinndisulfid bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung völlig erfolgt. Erst wenn dies bekannt ist, läfst sich auf mathematischem Wege untersuchen, ob der Reaktionsverlauf nur von der Schwefelwasserstoffkonzentration abhängig ist, oder ob andere Verhältnisse sich geltend machen.

Wie sich ein solcher Versuch am besten auszuführen liefse, war nach den erzielten Erklärungen leicht zu sehen. Man mufste auf eine nicht zu salzsaure Metazinnsäurelösung während längerer Zeit bei höherer Temperatur einen grofsen Überschufs an Schwefelwasserstoff einwirken lassen. Könnte man in dieser Weise Zinndisulfid bilden, wäre der Prozefs nicht ein reciproker. Nach dem früher beschriebenen Verfahren wurde eine Metazinnsäurelösung untersucht, und es wurde zugleich ein ähnlicher Versuch mit einer Lösung gemeiner Zinnsäure angestellt, teils um die Methode zu prüfen, teils um zu entscheiden, ob der von Schwefelwasserstoff in Zinnsäurelösungen gebildete Niederschlag Zinndisulfid oder Sulfozinnsäure (H_2SnS_3) ist. Die Metazinnsäurelösung stand, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, bei 35° 2 Monate lang, während die Zinnsäurelösung 1 Monat lang bei 20° stand. Nach der Auswaschung verbrauchten die Niederschläge, von denen der der Metazinnsäure 0.1090 und der der Zinnsäure 0.1161 g SnO_2 entsprach, bezw. 29.0 und 30.85 ccm $^1/_{10}$ normaler Jodlösung. Dies ergiebt, dafs für jedes Milligrammatom Zinn 64.19 und 64.11 Milligramm Schwefel gefunden sind, während das Zinndisulfid 64.12 enthalten soll. Es ist demnach nicht zu bezweifeln, dafs sowohl die Metazinnsäure als die Zinnsäure eine wirklich beständige Verbindung SnS_2 auf nassem Wege bilden; denn sonst hätte bei der Auswaschung, die etwa 8 Tage dauerte, weil die Flüssigkeit sich höchstens einmal täglich klar abziehen liefs, die Niederschläge selbst Schwefelwasserstoff abgeben müssen. Diese erschienen ziemlich gleich, indem sie dicht und braungelb waren. Es wunderte mich, dafs der Schwefelwasserstoffniederschlag der Zinnsäure dieses Ansehen hatte, weil

angiebt, dafs derselbe entweder hellgelb oder rotgelb ist, und ich sonst in allen Punkten in völliger Übereinstimmung mit der in BARFORD's Aufsatz befindlichen Angaben gewesen bin; bei wiederholten Fällungen habe ich aber immer Niederschläge erzielt, welche beim Stehen matt bräunlichgelb wurden.

Die chemische Umsetzung zwischen Metazinnsäure und Schwefelwasserstoff erfolgt demnach zum Ende, und die Thatsache, dafs die Niederschläge unter gewöhnlichen Umständen weit weniger schwefelhaltig als die Verbindung SnS_2 sind, mufs dadurch verursacht sein, dafs die Schnelligkeit, mit welcher die Reaktion erfolgt, aufserordentlich gering ist.

Ich habe in den Versuchsreihen VI und VII, wo Schüttelapparat benutzt wurde, untersucht, ob der Reaktionsverlauf der gewöhnlichen Massenwirkungsformel entspricht, welche sich benutzen läfst, wenn ein gelöster Stoff in Konzentration immerfort abnimmt:

$$\frac{1}{t} \cdot l \frac{1}{1-a} = k.$$

Es ergab sich aber, dafs dies nicht der Fall war, indem man für k Zahlen findet, welche bei zunehmenden Zeiten in sehr beträchtlichem Grade abnehmen, und dasselbe erfolgt, wenn man, davon ausgehend, dafs man mit einer Reaktion zwischen Jonen zu thun hat, die folgende Reaktionsgleichung anwendet:

$$H^{\cdot} + Sn(OH)^{\cdot}_3 + 2\,SH' = SnS_2 + 3\,H_2O.$$

Der Prozefs erfolgt demnach nicht glatt zwischen der Metazinnsäure und dem Schwefelwasserstoff, was auch der variierende Gehalt der Niederschläge an Chlorwasserstoff aufweist. Vielleicht mufs man auch auf gelöste Sulfozinnsäurejonen Rücksicht nehmen; in dem Falle wird aber die mathematische Formel so kompliziert, dafs man sie gar nicht bei dem vorliegenden Material benutzen darf, besonders weil man in Betracht ziehen mufs, dafs die Reaktionsschnelligkeit sich nicht während des ganzen Erfolges durch dieselbe mathematische Gleichung ausdrücken läfst, indem die Lösungen gleich nach der Zusetzung von Schwefelwasserstoff klar sind und erst nach und nach trübe werden und Niederschläge aussetzen. Dafs dies der Fall ist, ergiebt sich, wenn man die Versuchsergebnisse graphisch aufzeichnet.

Diese Untersuchungen haben ergeben, dafs man durch Fällen salzsaurer Lösungen von Metazinnsäure mittels Schwefelwasserstoff Niederschläge erhält, welche Mischungen von Metazinnsäure und ein wenig Zinndisulfid sind; sie enthalten aber im Anfang eine geringe Menge Chlorwasserstoff. Beim Stehen werden die Niederschläge immer schwefelhaltiger, so dafs sie sich zuletzt vollständig in Zinndisulfid umbilden lassen. Die Schnelligkeit, mit welcher die letzte Reaktion erfolgt, ist aber aufserordentlich gering und nimmt weit stärker ab, als sie der Massenwirkungstheorie nach sollte, weshalb man unter gewöhnlichen Umständen Niederschläge erhält, deren Zusammensetzung sehr beträchtlich variiert, und deren Schwefelgehalt von der Schwefelwasserstoffkonzentration, der Zeit und der Temperatur sowie auch, aber in entgegengesetzter Richtung, von der Salzsäurekonzentration abhängig ist.

Kopenhagen, Februar 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1901.

Über Kupferchlorür.

Von

MAX GRÖGER.

Feuchtes Kupferchlorür färbt sich in Berührung mit Luft, wie bekannt, erst mehr oder weniger gelb, dann gelbgrün, zuletzt rein grün. Als Endprodukt der Einwirkung der Luft bildet sich neben normalem ein basisches Kupferchlorid. Die Zwischenprodukte aber, welche die vorübergehende Gelbfärbung bedingen, sind bisher nicht bekannt geworden. In der Absicht hierüber Aufklärung zu bringen, habe ich das Verhalten des Kupferchlorürs gegen Wasser und Luft einer neuerlichen Prüfung unterzogen.

Zunächst wurde das Verhalten des Kupferchlorürs gegen Wasser bei Ausschlufs von Sauerstoff untersucht. Das trockene, feinzerriebene Kupferchlorür wurde in ein Kölbchen aus Jenaer Glas gebracht, das mit einem vierfachgebohrten Kautschukstöpsel verschlossen wurde. Durch eine der Bohrungen ging ein Hahntrichter, durch die zweite ein fast bis auf den Boden des Kölbchens reichendes Heberrohr, das durch Schlauch und Quetschhahn verschlossen werden konnte, durch die dritte ein Knierohr, mit einem KIPP'schen Wasserstoffentwickelungsapparat in Verbindung, durch die vierte ein knapp unter dem Stöpsel abschneidendes Rohr, aufsen durch Schlauch und Quetschhahn verschlossen. Nachdem die Luft aus dem Kölbchen, welches auf kochendem Wasserbade stand, durch Wasserstoff verdrängt war, wurde durch den Hahntrichter frisch ausgekochtes Wasser einfliefsen gelassen, wobei der im Kölbchen herrschende Überdruck durch kurzes Öffnen des Quetschhahnes an dem zuletzt genannten Rohre aufgehoben wurde. Das Kupferchlorür färbte sich sogleich hellrot. Nach oftmals wiederholtem Schwenken des Kölbchens wurde das Ungelöste absetzen gelassen und die darüberstehende klare, farblose Lösung durch das Heberrohr mit Wasserstoff

abgedrückt; sie enthielt freie Salzsäure und Kupferchlorür und liefs, bei Luftabschlufs erkaltet, weifses, krystallinisches Kupferchlorür fallen. Diese Behandlung mit kochend heifsem Wasser wurde so lange fortgesetzt, bis die abgeheberte Lösung mit Silbernitrat keine Trübung mehr gab. Der dunkelrote Rückstand konnte an der Luft ohne Farbenänderung abfiltriert und getrocknet werden. Er enthielt:

Cu	91.67,	entsprechend:	Cu_2O	69.72,
Cl	0.54,	„	Cu	28.77,
O (a. d. Diff.)	7.79,	„	Cu_2Cl_2	1.51.

Ein zweiter ebenso durchgeführter Versuch gab einen Rückstand mit

Cu	92.15,	entsprechend:	Cu_2O	66.59,
Cl	0.41,	„	Cu	32.27,
O (a. d. Diff.)	7.44,	„	Cu_2Cl_2	1.14.

Das Endprodukt der Einwirkung von Wasser auf Kupferchlorür war somit im wesentlichen ein Gemisch von Kupferoxydul und metallischem Kupfer. Zur Gewinnung von 1 g dieses Zersetzungsproduktes mufsten bei viertägiger Dauer des Versuches etwa 12 l Wasser aufgewendet werden.

Die Bildung metallischen Kupfers glaubte ich anfangs der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffes zuschreiben zu dürfen, indessen gab ein dritter Versuch, bei welchem der Wasserstoff durch Kohlendioxyd ersetzt wurde, einen Rückstand mit

Cu	89.33,	entsprechend:	Cu_2O	90.57,
Cl	0.55,	„	Cu	7.89,
O (a. d. Diff.)	10.12,	„	Cu_2Cl_2	1.54.

Die Entstehung metallischen Kupfers ist auf die Wirkung des Lichtes zurückzuführen. Zu dem Kupferchlorür konnte nur zerstreutes Tageslicht gelangen. Bei den ersten Versuchen herrschte schönes, bei dem dritten trübes Wetter, als das Reaktionsgefäfs in ein Kupferblechkästchen fast lichtdicht eingeschlossen wurde, blieb bei Wiederholung dieses Versuches ein Rückstand mit

Cu	88.52,	entsprechend:	Cu_2O	98.70,
Cl	0.45,	„	Cu	0.05,
O (a. d. Diff.)	11.03,	„	Cu_2Cl_2	1.25.

Die letzten Reste des Kupferchlorürs werden von dem Niederschlag hartnäckig zurückgehalten, ein vollkommen chlorfreies Produkt konnte ich, trotz Anwendung möglichst fein zerriebenen Chlorürs, nicht erhalten.

Durch kaltes Wasser wird das Kupferchlorür bei Licht- und Luftausschlufs in derselben Weise zersetzt. Die Rötung des anfangs rein weifsen Kupferchlorürs nimmt bei wiederholter Behandlung mit Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre sehr langsam, in einer Kohlendioxydatmosphäre noch viel langsamer zu, der Verbrauch an Wasser ist ein ganz beträchtlich gröfserer, wie bei höherer Temperatur.

Um die Zersetzung des Kupferchlorürs bei beschränktem Luftzutritt zu untersuchen, wurden davon 2 g in einem 300 ccm-Kölbchen aus Jenaer Glas mit 200 ccm Wasser übergossen, das Kölbchen durch einen Kautschukstopfen sofort luftdicht verschlossen und, in ein dickes, schwarzes Tuch eingehüllt, auf der Maschine andauernd geschüttelt. Es entstand ein orangegelber Niederschlag. Dieser wurde im Dunkeln völlig absetzen gelassen, die darüberstehende grüne Lösung (die viel Kupferchlorid und wenig -chlorür enthielt) abgegossen, wieder 200 ccm Wasser zugesetzt, verschlossen, bei Lichtausschlufs geschüttelt, nach dem Absetzen wieder dekantiert und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis die abgegossene Flüssigkeit mit Silbernitrat keine Trübung mehr gab. Es blieb schliefslich ein feurig orangeroter, luftbeständiger Niederschlag, der im Wasserbadtrockenschrank getrocknet wurde. Er enthielt:

Cu	86.47,	entsprechend:	Cu_2O	93.6,
Cl	0.92,	„	$3\,CuO.CuCl_2.4\,H_2O$	5.8,
O u. H_2O (a. d. Diff.)	12.61,			

bestand also im wesentlichen wieder aus Kupferoxydul.

Durch Schütteln gleicher Mengen Kupferchlorür in halb mit Wasser, halb mit Luft gefüllten, verschieden grofsen, luftdicht verschlossenen Flaschen bei Lichtausschlufs habe ich, mit steigenden Wassermengen, Niederschläge von blafsgrünlichgelber, dunkelgelber, orangegelber und orangeroter Farbe dargestellt, die nach dem Absetzen und möglichst vollständigem Abgiefsen der Mutterlauge, mit absolutem Alkohol rasch ausgewaschen und schnell getrocknet, ihre Farbe beibehielten. Natürlich entstanden so nur Gemenge, die aber doch analysiert wurden, um die Oxydationsstufe, in welcher sie das Kupfer enthielten, zu ermitteln. Bei der Berechnung der Analysen für Sauerstoff die äquivalente Menge Chlor gesetzt, ergab sich das

Atomverhältnis zwischen Kupfer und Chlor zu 1 : 1.03 bis 1 : 1.13, woraus hervorgeht, dafs in den Niederschlägen die Hauptmenge des Kupfers als Cuproverbindung und nur ein geringer Teil als Cupriverbindung vorhanden ist, dafs also der gröfste Teil des bei der Oxydation verbrauchten Luftsauerstoffes nicht in den Niederschlag, sondern in die darüber stehende Lösung geht. Bleiben die Niederschläge mit dieser Lösung der Luft ausgesetzt, so gehen sie nach und nach in das feinkörnige, weifslichgrüne, basische Kupferchlorid $3CuO.CuCl_2.4H_2O$ über, während Kupferchlorid in Lösung bleibt. Kupferchlorür mit der 20-fachen, bezw. 200-fachen Wassermenge durchgeschüttelt und darauf durch Luft völlig oxydiert, gab Niederschläge, nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen an der Luft, mit

Cu	57.52,	bezw. 57.62,	berechnet:	57.10,
Cl	16.10,	„ 16.23,	„	15.91.

Die Veränderungen, welche das Kupferchlorür bei gleichzeitiger Einwirkung des Wassers und der Luft erleidet, erklären sich nach diesen Versuchen folgendermafsen:

Der primäre Vorgang ist eine Hydrolyse des Kupferchlorürs nach der Gleichung:

$$Cu_2Cl_2 + H_2O = Cu_2O + 2HCl,$$

welcher durch die freiwerdende Salzsäure bald eine Grenze gesetzt wird (siehe auch Haywood).[1] Die freigewordene Salzsäure löst aber noch unverändertes Kupferchlorür auf, wie Abel[2] jüngst nachgewiesen, unter Bildung komplexer Ionen. Tritt nun Sauerstoff zu dieser Lösung, so wird nach der Gleichung:

$$Cu_2Cl_2 + 2HCl + O = 2CuCl_2 + H_2O$$

Salzsäure verbraucht, was verursacht, dafs die Hydrolyse weiter vorschreitet, als ohne Mitwirkung der Luft.

Die Kupferchloridlösung, welche auf diese Weise entsteht, veranlafst aber sekundäre Vorgänge. Erstens wirkt sie auf das schon ausgeschiedene Kupferoxydul allmählich ein. Digeriert man feinverteiltes Kupferoxydul in einer Kohlendioxydatmosphäre mit salz-

[1] *Chem. Centralbl.* 1897 I, 965.

[2] *Z. anorg. Chem.* 26, 401.

säurefreier Kupferchloridlösung, so färbt es sich, je nach der Konzentration der Lösung und Dauer der Einwirkung, orange, gelb, gelbgrün, bräunlichmoosgrün, endlich rein grün. Die über dem Niederschlag stehende Lösung enthält neben Kupferchlorid beträchtliche Mengen Kupferchlorür. Daraus geht hervor, daſs das Kupferoxydul als schwache Base auf die Kupferchloridlösung wirkt, indem es zum Teil als Chlorür in Lösung geht und ein basisches Kupferchlorid zur Ausfällung bringt. Die gelben Farbentöne, welche feuchtes Kupferchlorür bei unvollständiger Oxydation mit Luft annimmt, entsprechen also, aller Wahrscheinlichkeit nach, Gemischen von rotem Oxydul, weiſsem Chlorür und grüner, oder gelbgrüner, basischer Cuprichloride.

Zweitens löst die Kupferchloridlösung Kupferchlorür auf. Bringt man die klare, über dem Niederschlag stehende Lösung an die Luft, so scheidet sich an der Oberfläche eine Haut weiſslichgrünen, basischen Cuprichlorids aus. Brun[1] giebt an, daſs diese Erscheinung schon von Berthelot beobachtet und vermutet worden war, daſs der Niederschlag die Zusammensetzung des Atakamits besitze. Ich habe diese Vermutung geprüft und bestätigt gefunden. Durch eine Lösung von reinem Kupferchlorür in konzentrierter, salzsäurefreier Kupferchloridlösung wurde Luft geleitet. Es dauerte auffallend lange, bis die anfangs klare, tiefbraungrüne Lösung wieder rein grün geworden und bei weiterem Durchleiten von Luft keine Trübung mehr erlitt, es scheint, daſs die Eigentümlichkeit des basischen Chlorids, sich in zusammenhängenden Häuten auszuscheiden, diese Verzögerung der Oxydation bedingt. Der ausgefallene Niederschlag, mit Wasser gewaschen, enthielt lufttrocken:

Cu	57.78;	$3CuO.CuCl_2.4H_2O$ verlangt:	57.10,
Cl	16.33;	„	15.91.

Da bei der Ausfällung dieses basischen Salzes aus dem gelösten Kupferchlorür nach der Gleichung:

$$3Cu_2Cl_2 + O_3 = 3CuO.CuCl_2 + 2CuCl_2$$

Kupferchlorid entsteht, welches immer wieder neue Mengen Chlorür in Lösung bringt, so ergiebt sich als Endprodukt der Einwirkung der Luft auf feuchtes Kupferchlorür das Chlorid $3CuO.CuCl_2.4H_2O$.

[1] *Chem. Centralbl.* 1889 II, 316.

Völlig trockenes Kupferchlorür bleibt an der Luft unverändert, auch das Licht hat darauf keine Einwirkung. Unter schwefeliger Säure wird es im Lichte kupferfarben (Wöhler),[1] ebenso unter verdünnter Salpetersäure (Rosenfeld).[2] Ich habe, da quantitative Analysen des durch Licht veränderten Kupferchlorürs nicht vorliegen, die Einwirkung des Lichtes auf das Kupferchlorür bei Ausschlufs von Luft neuerlich untersucht. Ein grofser Erlenmeyerkolben mit trockenem, fein zerriebenem Kupferchlorür wurde durch einen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen, der mit Hahntrichter, Heberrohr und einem Knierohr versehen war, das mit einem Kipp'schen Kohlensäureentwickelungsapparat in Verbindung stand. Nachdem die Luft aus dem Kolben durch Kohlendioxyd verdrängt worden, wurde durch den Hahntrichter sehr verdünnte Salzsäure (1 : 5000), vorher ausgekocht und in Kohlendioxydatmosphäre erkaltet, zugesetzt. Der Kolben, auf dessen ebenem Boden das Kupferchlorür in dünner Schicht ausgebreitet lag, wurde direktem Sonnenlichte ausgesetzt. Das Kupferchlorür färbte sich rasch schwärzlichgrün, dann schwarz, zuletzt dunkelkupferbraun. Durch wiederholtes Durchschütteln wurden immer neue Teile des Chlorürs der Einwirkung des Lichtes dargeboten. Als scheinbar keine Änderung mehr eintrat, wurde die über dem Niederschlag stehende Lösung durch das Heberrohr mit Kohlendioxyd herausgedrückt. Sie war ganz blafs grünlich gefärbt und enthielt Kupferchlorür und -chlorid. Es scheint also das Chlorür nach der Gleichung:

$$Cu_2Cl_2 = Cu + CuCl_2$$

zu zerfallen. Setzt man Kupferchlorür unter einer konzentrierteren Lösung von Kupferchlorid bei Luftabschlufs dem Sonnenlichte aus, so bleibt es ganz rein weifs, woraus hervorgeht, dafs das Kupferchlorid der Zersetzung des Chlorürs durch das Licht entgegenwirkt. Es wurde deshalb das unter Belichtung stehende Chlorür wiederholt mit neuen Mengen der erwähnten verdünnten Säure behandelt. Nach zweiwöchentlicher Einwirkung des Lichtes wurde das noch in ziemlicher Menge vorhandene unveränderte Chlorür durch stärkere Salzsäure ausgezogen und diese dann durch absoluten Alkohol verdrängt. Der dadurch rein kupferfarben gewordene Niederschlag konnte an der Luft ohne Veränderung getrocknet werden. Feucht oxydiert er sich sehr rasch. Er gab bei der Analyse:

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **130**, 373.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **12** (1879), 954.

Cu	98.3,
Cl	0.2,
O (a. d. Diff.)	1.5,

bestand also im wesentlichen aus metallischem Kupfer. Da die Kupfermenge, welche als Chlorür in Lösung geht, bedeutend gröfser ist, als jene, die als Metall zurückbleibt, so mufs man schliefsen, dafs die Teilchen des Kupferchlorürs sich nur oberflächlich mit Kupfer überziehen, welches dann die weitere Einwirkung des Lichtes verhindert. Die beobachteten Farbenänderungen lassen sich dann so erklären, dafs das vom noch unveränderten Kupferchlorür reflektierte weifse Licht dünne Kupferschichten durchdringen mufs. Solange die Dicke dieser Schichten noch sehr gering ist, tritt die grüne Färbung, welche das Kupfer in durchfallendem Lichte zeigt, hervor, mit dem Dickerwerden der Schichten wird die Färbung immer dunkler, bis endlich die Oberflächenfarbe des Kupfers zum Vorschein kommt.

Das bei vorstehend beschriebenen Versuchen angewandte Kupferchlorür wurde zum Teil nach dem Verfahren von Rosenfeld[1] gewonnen. Bei diesem wird das frisch gefällte Chlorür mit Eisessig so lange gewaschen, bis es rein weifs erscheint, gut abgesaugt, zwischen Filtrierpapier ausgeprefst und an der Luft trocknen gelassen. Für die Darstellung kleinerer Mengen ist dieses Verfahren sehr gut geeignet, weniger aber, wenn gröfsere Mengen erzeugt werden sollen. Der Verbrauch an Eisessig ist dann ein sehr bedeutender und beim Austrocknen des mit Essigsäure durchfeuchteten Chlorürs bildet sich oberflächlich, bevor noch die Essigsäure völlig verdunstet ist, etwas blaugrünes Kupferacetat, vermutlich dadurch, dafs die Essigsäure, bei der entsprechend längeren Dauer des Trocknens gröfserer Mengen, aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt.

Den gröfsten Teil des verwendeten Kupferchlorürs habe ich in folgender Weise dargestellt: „42 g krystallisiertes Kupferchlorid, in 200 ccm Salzsäure (Dichte 1.175) und 100 ccm Wasser gelöst, wurde mit ausgeglühtem Kupferblech in einem mit Wasserverschlufs versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt und die klare Lösung nach eingetretener Entfärbung in 2 l kalten Wassers eingegossen, der Niederschlag auf ein Saugfilter gebracht und (bei

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12 (1879), 954.

Dämmerlicht) erst mit reichlichen Mengen reiner verdünnter Schwefelsäure (1 : 20), dann mit absolutem Alkohol ausgewaschen, gut abgesaugt und sofort in einem schon geheizten Wasserbadtrockenschrank getrocknet".

Dieses Verfahren ist rasch ausführbar, der Verbrauch an Alkohol gering und das gewonnene Kupferchlorür bei Abhaltung von Feuchtigkeit vollkommen luft- und lichtbeständig. Eine Probe davon, sofort nach der Darstellung und nach dreimonatlicher Aufbewahrung im Pulverglas analysiert, ergab:

Cu 64.13, bezw. 64.13; berechnet: 64.21,
Cl 35.73, „ 35.71; „ 35.79.

Die Durchführung der im Vorstehenden angeführten Analysen war folgende: Die Bestimmung des Kupfers erfolgte auf elektrolytischem Wege. Die Substanzen wurden zur Entfernung der störenden Chloride entweder mit konzentrierter Salpetersäure wiederholt abgedampft, oder mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und die wässerige Lösung des Rückstandes, mit verdünnter Schwefelsäure und wenig Salpetersäure versetzt, der Elektrolyse unterworfen. Zur Bestimmung des Chlors wurden die basischen Cuprichloride einfach in verdünnter kalter Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt; die Produkte aber, welche Kupferchlorür oder -oxydul enthielten, wurden mit einer konzentrierten, neutralen Lösung von Silbernitrat digeriert, dann durch ziemlich konzentrierte Salpetersäure das ausgeschiedene metallische Silber in Lösung gebracht, mit Wasser verdünnt, erwärmt und das ungelöst gebliebene Silberchlorid nach vollständigem Absetzen in gebräuchlicher Weise zur Wägung gebracht.

Wien, Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1901.



Zwei Phosphormolybdänverbindungen.

Von

F. Mawrow.

Vor einigen Jahren habe ich in Gemeinschaft mit Herrn W. Muthmann die unterphosphorige Säure als Mittel zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers,[1] sowie auch des Wismuts[2] angewendet. Noch damals haben wir die Einwirkung derselben Säure auf Ammoniummolybdat untersucht und fanden, dafs das Ammoniummolybdat durch H_3PO_2 zu niederen Oxyden reduziert wird, ohne weitere quantitativen Bestimmungen zu machen.

Ich unterwarf diese reduzierende Wirkung der unterphosphorigen Säure auf Ammoniummolybdat einer genauen Untersuchung und möchte die Ergebnisse derselben kurz mitteilen.

Versetzt man eine konzentrierte Ammoniummolybdatlösung mit wenig H_3PO_2, so färbt sich die Lösung bald blau und nach kurzem Erwärmen scheidet sich eine blaue Masse, welche in H_2O mit blauer Farbe löslich ist. Diese blaue Masse beim Absaugen und Trocknen auf Thonteller erwies sich ammoniakhaltig. Versetzt man eine Ammoniummolybdatlösung mit Überschufs von H_3PO_2 und erwärmt, so färbt sich die Lösung zuerst blau, dann grün und erstarrt, wenn sie sehr konzentriert geworden ist, beim Abkühlen, zu einer grünen Masse, welche in H_2O mit grüner Farbe löslich ist.

Versetzt man dagegen eine mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuerte Ammoniummolybdatlösung mit H_3PO_2 und schwach erwärmt, so färbt sich die Lösung blau oder grün, — das hängt von der Menge der H_3PO_2 ab; in einem Überschufs von H_3PO_2 geht die Farbe in grün über — und bedeckt sich die Flüssigkeit mit kupferfarbigen Schuppen, welche bald auf den Boden absetzen.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **11**, 268.

[2] *Z. anorg. Chem.* **13**, 209.

Beim Waschen des Niederschlages mit H_2O bis HCl frei war, sah er violett aus und bestand aus kupferfarbigen glänzenden Schuppen. Ich hielt den Niederschlag für ein niederes Oxyd des Molybdäns, doch erwies er sich phosphorhaltig aber ammoniakfrei. Er ist in kaltem H_2O sehr schwer mit grüner Farbe löslich; beim langen Stehen der Lösung an der Luft (schneller beim Erwärmen) wird sie schön blau. Kocht man die violette Substanz mit H_2O, so löst sie sich im Anfang mit grüner Farbe, welche schnell in dunkelblaue übergeht. Die violette Substanz mit KOH oder NaOH übergossen, zersetzt sich unter Abscheidung eines gelbbraun, nach dem Stehen olivengrün werdenden Niederschlages. Mit NH_3 erleidet die Substanz dieselbe Zersetzung. Die Substanz ist in verdünnter H_2SO_4, auch beim Erwärmen, kaum löslich, in konzentrierter H_2SO_4 löst sie sich in der Kälte mit schön blauer Farbe, welche beim Erwärmen oder Versetzen mit H_2O gelbbraun wird. In konzentrierter HCl löst sich die Substanz beim Erwärmen mit grüner Farbe, mit HNO_3 oxydiert sie beim Erwärmen und giebt eine farblose Lösung. Beim Erhitzen der Substanz auf Platinblech verpufft wie Schiefspulver und läfst eine graue Masse zurück.

Die Substanz wurde mehrere Male dargestellt und analysiert. Unter dem Mikroskop sah die Substanz ganz einheitlich aus, doch war keine deutliche Krystallisierung zu bemerken. Die Substanz nach dem Auswaschen mit H_2O, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Cl gab, wurde auf Thonteller über H_2SO_1 und $CaCl_2$ getrocknet und analysiert.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wurde mit HNO_3 oxidiert, das Molybdän mit H_2S als MoS_3 gefällt und nach der Methode von Friedheim bestimmt. Das Filtrat wurde, auf Wasserbad eingeengt, in einer Druckflasche mit rauchender HNO_3 mehrere Stunden auf Temperatur 150—170° erwärmt, die HNO_3-Lösung bis zum Trocknen eingedampft und die H_3PO_4 als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und geglüht. Für die Bestimmung des Phosphors wurde nach folgender Weise verfahren: Die Substanz in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden bei 150° mit HNO_3 erwärmt, die Lösung bis zum Trocknen eingedampft, im warmen NH_3 gelöst und die H_3PO_4 wieder als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und geglüht. Das Oxydieren des Filtrats sowie auch der Substanz bei gewöhnlichem Druck auf Wasserbad erwies sich für das Phosphor unvollständig und die Analysen ergaben immer zu wenig Phosphor.

Die Analysen nach der oben beschriebenen Weise ausgeführt, ergaben folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1070	0.0678 MoO_3	42.24 % Mo
0.1300	0.0818 MoO_3	41.93 „ Mo
0.2066	0.1308 MoO_3	42.21 „ Mo
0.1188	0.0750 MoO_3	42.19 „ Mo
0.1356	0.0854 MoO_3	41.98 „ Mo
0.1610	0.1154 $Mg_2P_2O_7$	20.01 „ P
0.3646	0.2538 $Mg_2O_7P_2$	19.44 „ P
0.1252	0.0882 $Mg_2O_7P_2$	19.67 „ P
0.1833	0.1295 $Mg_2O_7P_2$	19.72 „ P
0.1228	0.0058 H_2O	4.72 „ H_2O*
0.1013	0.0047 H_2O	4.63 „ H_2O.

Im Mittel: 42.11 % Mo, 19.71 % P und 4.67 % H_2O.

* (Gefunden beim Trocknen der Substanz bei 115—120°.)

Das Molybdän steht zu dem P annähernd im Verhältnis 5:7. Rechnet man das P auf unterphosphoriger Säure um, bleibt der Rest als Sauerstoff und H_2O und steht das Molybdän zum Sauerstoff annähernd im Verhältnis 5 : 8. Aus diesen Verhältnissen läfst sich annähernd die Formel $Mo_5O_8(H_3PO_2)_7 3H_2O$ aufstellen.

Berechnet für $Mo_5O_8(H_3PO_2)_7 3H_2O$:	Gefunden:
42.70 % Mo	42.11 % MO
19.30 „ P	19.71 „ P
4.81 „ H_2O	4.67 „ H_2O.

Die Analysen stimmen nicht recht befriedigend; es ist dies dem Umstande zuzuschreiben, dafs die Substanz amorph erhalten wird und nicht zum Krystallisieren gebracht werden kann.

Dafs das P als unterphosphorige Säure in der Substanz enthalten ist, zeigen die reduzierenden Eigenschaften derselben. Erwärmt man die Substanz mit $CuSO_4$, scheidet sich Cu, mit $AgNO_3$, Silber ab.

Das salzsäurehaltende Filtrat von der violetten Substanz giebt mit $CuSO_4$ noch in der Kälte CuCl.

Wie es oben gesagt wurde, löst sich die violette Substanz beim Erwärmen mit H_2O mit grüner Farbe, welche sehr schnell in tiefblaue übergeht. Die blaue Lösung giebt weder mit Alkohol noch mit Äther einen Niederschlag. Beim starken Abkühlen der Lösung und Umschütteln erstarrt sie zu einer blauen Masse, welche beim Ab-

saugen auf einem Filter oder auf Thonteller wieder in Lösung geht. Beim Eindampfen der Lösung in einem Trockenkasten bei 90—95° bleibt eine blaue Masse zurück, welche in H_2O und Alkohol mit blauer Farbe löslich ist. Beim Erhitzen der Substanz auf Platinblech verpufft sie wie Schiefspulver und läfst ähnliche graue Masse zurück, wie bei der violetten Substanz.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

Angewandte Substanz:		Gefunden:
0.1093	0.0642 MoO_3	39.15 % Mo
0.1093	0.0776 $Mg_2P_2O_7$	19.82 „ P
0.1030	0.0607 MoO_3	39.28 „ Mo
0 1030	0.0728 $Mg_2P_2O_7$	19.75 „ P
0.1435	0.0845 MoO_3	39.19 „ Mo
0.1672	0.0984 MoO_3	39.19 „ Mo
0.1432	0.1014 $Mg_2P_2O_7$	19.77 „ P
0.1754	0.0328 H_2O	2.07 „ H.

Im Mittel 39.20% Mo, 19.78% P und 2.07% H.

Das Molybdän steht zum P annähernd im Verhältnis 5 : 8. Rechnet man das P auf unterphosphoriger Säure um, so bleibt der Rest als O und steht das Molybdän zum Sauerstoff im Verhältnis 5 : 14. Die gefundene Menge Wasserstoff entspricht auf $8(H_3PO_2)$ und einem Molkül H_2O. Aus diesen Verhältnissen läfst sich die Formel aufstellen: $Mo_5O_{13}(H_3PO_2)_8.H_2O$.

Berechnet für $Mo_5O_{13}(H_3PO_2)_8H_2O$:	Gefunden:
Mo = 38.89 %	39.20 %
P = 20.09 „	19.72 „
H = 2.10 „	2.07 „

Die blaue Lösung wirkt stark reduzierend und scheidet aus $CuSO_4$ beim Erwärmen Cu, aus $AgNO_3$ noch in der Kälte Ag, aus $HgCl_2$, HgCl und Hg ab. Diese reduzierenden Eigenschaften der Lösung zeigen, dafs das P als H_3PO_2 in der Verbindung enthalten ist. Die mit H_2SO_4 versetzte blaue Lösung wird durch $KMnO_4$ entfärbt und die farblose Lösung entfärbt noch lange Zeit das $KMnO_4$, doch geht die Reaktion so langsam vor sich, sogar beim Erwärmen, dafs eine genaue Bestimmung des O nicht möglich war.

Die blaue Lösung giebt mit KOH, NaOH, NH_3, Na_2CO_3 gelbbraune Niederschläge, mit $(NH_4)_2CO_3$ und NH_4Cl blaue Niederschläge, leicht löslich in H_2O. Die Lösung giebt noch mit $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$ blaue Niederschläge, von denen der Bariumniederschlag in

Überschufs des Fällungsmittels löslich ist, während Pb- und Bi-Niederschläge in H_2O fast unlöslich sind und Pb und Bi enthalten. Diese Niederschläge werde ich einer genauen Untersuchung unterwerfen und hoffe, bald näheres darüber mitteilen zu können.

Ob die oben beschriebenen Verbindungen die gegebenen Formeln haben, möchte ich mit Sicherheit nicht behaupten, doch bin ich sicher, dafs sie keine Verbindungen der Molybdänsäure sind, sondern — der Oxyde des Molybdäns, welche wenig O enthalten als Molybdänsäure. Ich möchte noch bemerken, dafs bei diesen zwei Phosphormolybdänverbindungen die Menge des P weit gröfser ist, als bei allen bis jetzt bekannten Phosphormolybdänverbindungen.

Rustschuk (Bulgarien), Chem. Laborat. des Staatsgymnas. „Prinz Boris“.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1901.

Rhodanide des vierwertigen Titans.

Von

Arthur Rosenheim und Robert Cohn.

In einer kürzlich erschienenen Untersuchung über Titandoppelverbindungen[1] war angegeben worden, dafs aus einer rotgefärbten ätherischen Lösung, die durch Einwirkung von Bleirhodanid auf eine Lösung von Titansäure in ätherischer Salzsäure erhalten war, neben Persulfocyansäure schwarze, stark kantharidenglänzende Nadeln auskrystallisierten. Diese Verbindung, die sich nur unter Zersetzung in allen angewendeten Lösungsmitteln löste, war nicht zu reinigen, und es waren deswegen stimmende Analysenwerte nicht zu erhalten.

Bei vielfacher Wiederholung der angegebenen Darstellung[2] gelang es nun mehrfach ganz reine Krystallisationen der Verbindung zu erhalten. Oft wurde allerdings auch, ohne dafs sich die Gründe ermitteln liefsen, gar keine Ausbeute erzielt. Die schwarzen Nadeln färben, wie schon früher angegeben, Haut und andere organische Substanz tiefrot und zersetzen sich beim Auflösen in Wasser, Alkohol und Äther unter Abscheidung gelber Nadeln.

Es liefs sich mit Bestimmtheit nachweisen, dafs hier ein Salz der Trithiocyanursäure $(CNSH)_3$ vorliegt. Die Bildung einer solchen Verbindung ist leicht verständlich, da nach A. W. Hofmann[3] die Ester der Trithiocyanursäure sich leicht durch Behandlung von Alkylrhodaniden mit Salzsäure bilden. Diese Bedingungen waren in der stark salzsauren ätherischen mit Bleirhodanid behandelten Lösung gegeben. Die Trithiocyanursäureester können sich nun ihrerseits wieder bei Anwesenheit der überschüssigen

[1] A. Rosenheim und O. Schütte, *Z. anorg. Chem.* **26**, 239.

[2] l. c., S. 249.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **18**, 2196.

Salzsäure mit dem vorhandenen Titantetrachlorid zur Titanverbindung der Säure umsetzen.

Die Analysen der reinen Substanz führten zu der Formel des sulfocyanursauren Titans:

$$Ti(C_3N_3S_3H_2)_4.$$

Berechnet:		Erhalten:	
Ti = 6.38 %	6.76	6.57	6.11 %
C = 19.14		18.94	
N = 22.34	21.94	21.81	
S = 51.07	50.69	50.97	
H = 1.07		1.22	

Wird die Substanz mit Äther, Alkohol oder Wasser gekocht, so tritt unter Abscheidung von Titansäure und gelber unlöslicher Nadeln Zersetzung ein.[1] Dafs die letzteren Trisulfocyanursäure waren, liefs sich leicht nachweisen, indem man die Titanverbindung mit Ätzbaryt kochte, Kohlensäure durch die Flüssigkeit leitete und den entstandenen Niederschlag noch warm abfiltrierte. Aus dem erkalteten Filtrat schieden sich, wenn auch in geringen Mengen, Prismen von sulfocyanursaurem Baryt $Ba(H_2S_3C_3N_3)_2 + 2H_2O$[2] ab.

Zehnprozentige wässerige Rhodanwasserstoffsäure, frisch dargestellt, löst in der Kälte Titansäurehydrat in aufserordentlich grofsen Mengen auf. Eine solche mit Titansäure möglichst abgesättigte Lösung wurde durch 3—4stündiges Schütteln von Rhodanwasserstoffsäure mit überschüssigem Titansäurehydrat in einer Schüttelmaschine dargestellt; die tiefgelbe sirupöse Lösung wurde vom Rückstand, der nunmehr nicht allein aus Titansäure, sondern auch aus basischen Rhodaniden bestand, abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Hierbei bleibt die Lösung unzersetzt — beim Erwärmen scheidet sie Titansäure und Oxydationsprodukte der Sulfocyansäure ab — nimmt allmählich eine braunrote Farbe an und erstarrt schliefslich zu einem ebenso gefärbten krystallinischen Pulver. Dasselbe ist in kaltem Wasser unzersetzt löslich, giebt mit Ferrisalzen die Rhodanreaktion und hat alle Eigenschaften eines Titansalzes. Die Analyse ergab, dafs ein Titanoxyrhodanid vorliegt der Zusammensetzung:

$$TiO(SCN)_2.2H_2O.$$

[1] Der wässerige Auszug giebt mit Ferrisalzen keine Rhodanreaktion.
[2] A. W. Hofmann, l. c.

Berechnet:	Erhalten:		
Ti = 22.22 %	22.33	22.69 %	
S = 29.63	29.67	28.88	29.15

Versetzt man eine Lösung von Titansäure in Rhodanwasserstoffsäure mit Kaliumrhodanid, so nimmt sie sofort eine rote Farbe an. Beim Einengen über Schwefelsäure krystallisiert dann der Überschufs an Alkalirhodanid aus und schliefslich bilden sich in der sirupösen Lauge schöne tiefrote rhombische Krystalle, die etwas hygroskopisch sind und deswegen schnell der Analyse unterworfen wurden. Auch diese Verbindung zeigt die Reaktionen des Titans wie der Rhodanwasserstoffsäure

$$K_2TiO(SCN)_4.H_2O.$$

Berechnet:	Erhalten:	
K = 19.90 %	19.68 %	
Ti = 12.25	12.19	12.34
S = 31.91	32.10	

Das Salz löst sich zuerst unzersetzt in kaltem Wasser; bald aber beginnt schon in der Kälte unter Entfärbung der anfänglich gelben Lösung Abscheidung von Titansäurehydrat.

Ebenso wie dieses Kaliumsalz kann man die in kleinen gelben Krystallen sich ausscheidende Ammoniumverbindung sowie das in roten Nadeln krystallisierende Natrium- und Bariumsalz darstellen. Da diese Verbindungen jedoch nur aus sirupösen Mutterlaugen krystallisieren, so waren sie stets mit überschüssigen Rhodaniden gemengt und konnten, da sie sich in wässeriger Lösung zersetzen, auch durch Umkrystallisation nicht analysenrein erhalten werden.

Besser zu behandeln sind das analoge Pyridin- und Chinolinsalz. Ersteres wird erhalten wenn man eine Lösung von Titansäure in Rhodanwasserstoffsäure mit einer stark salzsauren alkoholischen Lösung von Pyridinchlorhydrat versetzt. Sofort zeigt sich in der Lösung eine gelbliche Trübung, die sehr schnell einem purpurrot gefärbten Niederschlage Platz macht. Derselbe besteht aus schön ausgebildeten mikroskopischen, anscheinend rhombischen Krystallen, die im durchfallenden Lichte eine intensive violettrote Farbe zeigen. Löst man den krystallinischen Niederschlag durch vorsichtiges Erwärmen in der Mutterlauge auf, so scheiden sich die Krystalle beim langsamen Erkalten in gröfseren Aggregaten von schöner glänzender

blauschwarzer Oberflächenfarbe wieder aus. Die Analyse des Salzes ergab die Formel:

$$(C_5H_5N)_2H_2TiO(SCN)_4.$$

Berechnet:		Erhalten:		
N	= 18.42 %			
Ti	= 10.58	10.44	10.20	10.38 %
S	= 28.08	28.44	28.32	
SCN	= 50.87	51.09	50.66	50.98

Das Chinolinsalz wird auf demselben Wege wie das Pyridinsalz als gelbbrauner krystallinischer Niederschlag erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol löslich; doch zersetzen sich auch diese Lösungen sehr schnell.

$$(C_9H_7N)_2H_2TiO(SCN)_4.4H_2O.$$

Berechnet:		Erhalten:	
N	= 13.38 %	13.28 %	
Ti	= 7.64	7.62	8.04
S	= 20.37	20.71	

Durch Auflösen des Salzes in seiner Mutterlauge unter gelindem Erwärmen, am besten unter gleichzeitigem Einleiten von gasförmiger Salzsäure, erhält man nach einiger Zeit schlecht ausgebildete tiefrote Krystallaggregate, die wahrscheinlich die wasserfreie dem Pyridinsalze entsprechende Verbindung darstellen. Dieselben konnten nicht analysiert werden, da sie stets durch ölige Beimengungen verunreinigt waren.

Die hier beschriebenen Verbindungen beanspruchen deswegen eine besondere Beachtung, da sie als Salze einer Tetrarhodantitansäure $H_2TiO(SCN)_4$ Analoga sind der aus neutralem Platintetrachlorid erhaltenen[1] und zuletzt von Miolati[2] genauer untersuchten Tetrachlorplatinsäure H_2PtOCl_4 oder $H_2Pt(OH)_2Cl_4$ und ihrer Salze.

[1] Kohlrausch, *Wied. Ann.* **63**, 423. — Wagner, *Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 66. — Hittorf u. Salkowski, *Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 546.

[2] *Z. anorg. Chem.* **22**, 445.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N, 26. Juni 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1901.

Über Alkalidoppelnitrite des Quecksilbers und Zinks.

Von

Arthur Rosenheim und Kurt Oppenheim.

Bei einer eingehenden Untersuchung[1] einer Reihe schon früher bekannter Metalldoppelnitrite, um festzustellen, ob dieselben und vor allem einige sogenannte „Trippelsalze“ als komplexe Verbindungen zu betrachten seien, wurden für die Quecksilber- und Zinksalze Beobachtungen gemacht, die von den Angaben früherer Autoren wesentlich abwichen.

Durch Einwirkung von Quecksilberoxydnitratlösung auf Kaliumnitritlösung erhielt Lang[2] ein aus tiefgelber Lösung krystallisierendes Doppelsalz der Zusammensetzung $K_2Hg(NO_2)_4$. Das Salz ist leicht in Wasser löslich, die Lösung zersetzt sich beim Kochen nicht. Fock[3] hat die gelben rhombischen Krystalle krystallographisch untersucht.

Zur Darstellung des Salzes wurde trockenes Quecksilberoxydnitrat mit einer sehr konzentrierten Kaliumnitritlösung behandelt. Unter starker Erwärmung der Lösung trat Abscheidung von Quecksilberoxyd ein, und aus dem tiefgelben Filtrate krystallisierten gut ausgebildete grofse gelbe Krystalle aus. Das Salz löste sich ohne Zersetzung im Wasser und liefs sich demgemäfs leicht umkrystallisieren.

Bei der Analyse der Verbindung mufs die Stickstoffbestimmung nach Dumas ausgeführt werden. Bei allen Versuchen, die salpetrige Säure auf nassem Wege etwa durch Kochen mit Ammonsalzen oder Harnstoff zu bestimmen, erhält man zu niedrige Werte, da hierbei

---

[1] K. Oppenheim, Inaug.-Dissert., Berlin 1900.
[2] *Journ. prakt. Chem.* 86, 295.
[3] *Zeitschr. f. Krystall.* 17, 177.

ein Teil der salpetrigen Säure durch das Quecksilberoxyd zu Salpetersäure oxydiert und so der Reaktion entzogen wird.

Es wurden drei verschiedene Darstellungen analysiert und dabei die folgenden Resultate erzielt:

$$K_3Hg(NO_2)_5H_2O.$$

Berechnet:		Erhalten:	
Hg = 35.40 %	35.98	35.97	35.71 %
K = 20.70	21.01	21.08	20.67
NO_2 = 40.71	40.02	40.51	40.56

Die krystallographische Untersuchung dieser Verbindung, die Herr Dr. A. SACHS im mineralogischen Universitätsinstitute in Breslau gütigst ausgeführt hat, ergab, dafs dieselbe identisch ist mit den von FOCK gemessenen Salze, dem LANG also irrtümlich die Formel $K_2Hg(NO_2)_4$ zuschreibt.

Krystallsystem: rhombisch.

Achsenverhältnis:

$$a:b:c = 0.8594:1:0.7581.$$

Beobachtete Formen:

$$a = (100),\ b = (010),\ c = (001),\ d = (011),\ e = (101).$$

Winkeltabelle.

	Berechnet:	
a : e = (100) : (101) =	—	48° 35′
b : d = (010) : (011) =	—	52° 50′
e : d = (101) : (011) =	53° 17′	53° 10′
e : c = (101) : (001) =	41° 25′	41° 20′
d : c = (011) : (001) =	37° 10′	37° 10′

Die durchsichtigen, schwach gelblich gefärbten Krystalle sind meist gestreckt nach der Vertikalen. Neben den Pinakoiden und Domenflächen wurde auch eine Pyramide beobachtet, die aber wegen ihrer Kleinheit nicht mefsbar war.

Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Doppelbrechung ziemlich schwach. Ebene der optischen Achse ist die Basis; die Brachyachse ist erste Mittellinie und Richtung kleinster Elastizität. Durch die Querfläche wurde der Winkel der optischen Achsen in Cedernholzöl (dessen Brechungsquotienten $n_{Na} = 1.5033$, $n_{Li} = 1.4979$, $n_{Tl} =$ 1.5045) gemessen zu:

	für Li	Na	Tl
$2H =$	$92^{\circ}40''$	$92^{\circ}20''$	$91^{\circ}30''$.

Aus den Mutterlaugen dieses Salzes und aus Lösungen, die einen geringeren Überschufs von Kaliumnitrit enthielten, krystallisierte eine zweite Verbindung aus, die durch Krystallform, hellere Färbung und Zersetzlichkeit in wässeriger Lösung sich von dem ersten Salze unterschied. Sie wurde nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten und konnte deshalb nicht krystallographisch bestimmt werden. Die Analysen ergaben die Formel:

$$KHg(NO_2)_3.$$

Berechnet:		Erhalten:	
K	= 10.34 %	10.47	10.41 %
Hg	= 53.05	52.54	52.78
NO_2	= 36.60	36.21	

Aus den hellgelben Lösungen, die durch Einwirkung konzentrierter Natriumnitritlösungen auf Quecksilberoxydnitrat erhalten wurden, krystallisierten hellgelbe, sehr hygroskopische lange Prismen eines noch unbekannten Natriumdoppelsalzes. Dasselbe wird durch heifses Wasser unter Abscheidung von Quecksilberoxyd und Quecksilber zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$Na_2Hg(NO_2)_4.$$

Berechnet:		Erhalten:	
Hg	= 46.51 %	46.33	46.80 %
Na	= 10.69	10.88	11.03 „
NO_2	= 42.80	43.07	

Über die Darstellung von Zinkalkalidoppelnitriten sagt Hampe:[1] „Durch Verdunsten eines Gemisches von salpetrigsaurem Zinkoxyd mit Kaliumnitrit erhält man zwei der Krystallform nach verschiedene Doppelsalze. Wahrscheinlich unterscheiden sich beide auch durch die Zusammensetzung. Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit ist ihre Reindarstellung mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, da sich immer basisch salpetrigsaures Zinkoxyd und Salpeter mit bildet.“ Analysenangaben macht Hampe nicht. Lang[2] erhielt ein Zinkkaliumnitrit in kurzen, gelben, zerfliefslichen und leicht zer-

---

[1] *Lieb. Ann.* 125, 347.

[2] *Journ. prakt. Chem.* 86, 295.

setzbaren Prismen, für das er die Formel $Zn(NO_2)_2 2KNO_2 + H_2O$ angiebt.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde in ein mit Wasser angerührtes Gemisch von Zinkhydroxyd und salpetrigsaurem Kali salpetrige Säure eingeleitet. Aus der entstandenen hellgelben Lösung schieden sich über Schwefelsäure schwach gelblich gefärbte durchsichtige Krystalle aus, die schnell zwischen Filtrierpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit und untersucht wurden.

Die Analysen führten zu der Formel:

$$K_3Zn(NO_2)_5 3H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:			
Zn	= 13.95 %	13.60	13.93	14.15	14.03 %
K	= 25.11	25.24	25.27	25.09	
(NO_2)	= 49.35	49.26	49.11		

Die außerordentlich hygroskopische Verbindung zersetzt sich in wässeriger Lösung unter Abscheidung eines weißen Pulvers.

Das eine Kaliumquecksilbernitrit sowie das Kaliumzinknitrit bilden mit dem schon von Hampe dargestellten Kaliumkupfernitrit, dessen Formel durch mehrere Analysen neuerdings bestätigt wurde, eine Reihe gleich zusammengesetzter Salze; die sich nur durch ihren Wassergehalt unterscheiden:

$$K_3Cu(NO_2)_5,$$
$$K_3Hg(NO_2)_5H_2O,$$
$$K_3Zn(NO_2)_5 3H_2O.$$

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N, 29. Juni 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1901.

Rhodankalium als Indikator bei der Reduktion von Eisenoxyd zu Eisenoxydulverbindungen.

Von

L. L. de Konink.[1]

In einer Abhandlung mit obigem Titel empfiehlt A. Ebeling[2] für die maſsanalytische Bestimmung des Eisens durch Kaliumpermanganat eine Abänderung, die darin besteht, daſs man zur Erkennung des Endes der Reduktion durch Zink direkt der Ferrilösung 1—2 Tropfen einer 10 $^0/_0$ igen Kaliumrhodanidlösung zusetzt, anstatt, wie bisher, den Endpunkt der Reduktion durch eine Tüpfelprobe mit Kaliumrhodanid festzustellen. Es wird hierdurch, sagt der Autor, in der zu titrierenden Lösung die bekannte intensive Rotfärbung hervorgerufen, die dann in dem Maſse, wie die Reduktion fortschreitet, schwächer wird und völlig verschwindet, wenn diese vollendet ist; nach dem Erkalten kann man dann die Flüssigkeit mit voller Sicherheit durch Permanganat titrieren.

Der Verfasser hat jedoch zwei Umstände nicht berücksichtigt. Zunächst werden nämlich die Rhodanverbindungen in saurer Lösung durch Zink zersetzt, indem sich Schwefelwasserstoff bildet, so daſs der Indikator schon vollstäng zerstört sein könnte, bevor die Reduktion des Ferrisalzes beendigt ist; hierdurch erklärt sich die fortschreitende Entfärbung der Lösung. Ferner aber reduzieren die Sulfocyanide in saurer Lösung sehr energisch Permanganate, ebenso wie Chromate, so daſs für den Fall, daſs das der Lösung zugefügte Rhodankalium

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Zeitschr. öffentl. Chem.* 7 (1901), 144.

bei Beendigung der Reduktion des Ferrisalzes noch nicht völlig zerstört wäre, durch den Indikator die Titration direkt fehlerhaft würde.

Wenn übrigens — was aber nicht der Fall ist —, das Kaliumrhodanid durch das Zink oder das Permanganat nicht zerstört würde, so müſste sogleich bei Beginn der Titration mit dem regenerierten Ferrisalz sich eine Rotfärbung bilden, die es verhindern würde, das Ende des Versuches zu erkennen.

Institut de chimie analytique de l'université de Liège.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1901.

Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate.

Von

ARTHUR WIESLER.

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Die Metaphosphate zeigen einen grofsen Reichtum an Isomerien und sind bisher in fünf verschiedenen Modifikationen bekannt, welche sämtlich 1 Mol. Base auf 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid enthalten.

Der erste Beobachter des metaphosphorsauren Natriums war TH. GRAHAM,[1] und zwar entdeckte er das amorphe glasige Salz, welches sich aus dem Phosphorsalz durch rasche Abkühlung der Schmelze bildet. Dieses Salz wurde später hexametaphosphorsaures Natrium genannt, auf Grund der Untersuchungen von FLEITMANN,[2] welcher gefunden hatte, dafs im GRAHAM'schen Salze höchstens fünf Atome des Natriums durch Ammonium vertretbar sind, während das sechste Natriumatom durch Ammonium nicht ersetzt werden kann. Später wurde die Salzreihe der Hexametaphosphate weiter ausgebaut durch H. LÜDERT.[3] Derselbe hat folgende Hoxametaphosphate dargestellt und analysiert:

I. Salze in Gestalt flockiger Niederschläge.

1. $Ag_6P_6O_{18}$,
2. $Pb_3P_6O_{18}$,
3. $Ba_3P_6O_{18}$,
4. $Sr_3P_6O_{18}$,
5. $Hg_6P_6O_{18}$.

II. Salze in Gestalt gallertartiger Abscheidung.

6. $Cu_3P_6O_{18}$,
7. $Ca_3P_6O_{18}$,
8. $Mn_3P_6O_{18}$,
9. $Fe_3P_6O_{18}$,
10. $Ni_3P_6O_{18}$,
11. $Hg_3P_6O_{18}$.

---

[1] *Pogg. Ann.* **32** (1834), 33.

[2] *Pogg. Ann.* **78** (1849), 361.

[3] *Z. anorg. Chem.* **5** (1894), 15—41.

Eine zweite Modifikation der Metaphosphorsäure, welche auch durch längeres Erhitzen des Phosphorsalzes entsteht, ist das schwer lösliche, metaphosphorsaure Natrium, es ist zuerst von GRAHAM[1] dargestellt worden, erhielt später den Namen „MADDRELL'sches Salz", weil MADDRELL[2] zuerst seine einfachste Darstellungsweise aus Natriumnitrat und Phosphorsäure angab. Monometaphosphorsaures Natrium heifst es deswegen, weil es keine Doppelsalze bildet, sein Natriumatom wird anscheinend durch andere Metallatome vollständig vertreten, z. B. im Ammoniummetaphosphat $10(NH_4PO_3) + 12H_2O$ und im Kaliummetaphosphat. FLEITMANN versuchte vergebens aus den Alkalisalzen der Monometaphosphorsäure Doppelsalze herzustellen, und schlofs aus der absoluten Unfähigkeit, solche zu bilden, auf die einfachst mögliche Zusammensetzung HPO_3.

Eine dritte Modifikation, welche ebenfalls durch Erhitzen aus dem Phosphorsalz entsteht, ist das krystallisierbare, wasserlösliche Metaphosphat, welches zuerst von FLEITMANN und HENNEBERG,[3] dann von FLEITMANN[4] allein näher untersucht wurde und auf Grund seiner Doppelsalzbildung, welche von FLEITMANN am Bariumnatriumsalze, $BaNaP_3O_9 + 4H_2O$, beobachtet worden war, die Bezeichnung trimetaphosphorsaures Natrium erhielt. Die analytischen Reaktionen der Trimetaphosphorsäure wurden von ROSE eingehend studiert, die Zahl ihrer Salze wurde bedeutend vermehrt durch die Untersuchungen von C. G. LINDBOOM,[5] der durch die Konstitution mehrerer neuer Doppelsalze einen weiteren Beitrag für die Dreiwertigkeit der Trimetaphosphorsäure lieferte.

Während die genannten Modifikationen der Metaphosphorsäure aus dem Phosphorsalz dargestellt werden können, giebt es noch zwei Modifikationen, welche beim Erhitzen von Phosphorsäure mit Metallsalzen oder Metalloxyden entstehen; das sind die Di- und Tetrametaphosphate.

Salze der Dimetaphosphorsäure wurden zuerst von MADDRELL[6] durch Erhitzen und Abdampfen von überschüssiger Phosphorsäure mit den Lösungen verschiedener Metallsalze auf ca. 316° dargestellt. Nach einer Arbeit von GLATZEL[7] ist es vorteilhafter, nur einen ge-

[1] *Pogg. Ann.* **32** (1834), 61.
[2] *Lieb. Ann.* **61**, (1847), 63.
[3] *Lieb. Ann.* **65** (1848), 304.
[4] *Pogg. Ann.* **78** (1849), 233.
[5] *Lunds. Univ. Arsskr.* **10** (1874); *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8** (1875), 122.
[6] *Lieb. Ann.* **61**, 53.
[7] Inaug.-Dissert. von ALWIN GLATZEL, Würzburg 1880.

ringen Überschuſs von Phosphorsäure (ca. 1 % mehr als die berechnete Menge) anzuwenden, da dann die Temperatur, unbeschadet der guten Ausbeute, auf 400° steigen kann. Bei der Darstellung von Doppelsalzen aus den löslichen wasserhaltigen Salzen der Dimetaphosphorsäure fand FLEITMANN, daſs sich immer nur ein Äquivalent einer Basis mit einem Äquivalent einer anderen Basis vereinigt, und wies somit nach, daſs die Säure die Molekularformel $H_2P_2O_6$ führe, und daſs sie infolge dessen mit Recht den Namen Dimetaphosphorsäure verdiene.

Die Salze der Tetrametaphosphorsäure wurden zuerst von FLEITMANN[1] hergestellt. Er erzeugte das Bleisalz der Tetrametaphosphorsaure durch Abdampfen und Erhitzen von Bleioxyd mit einem Überschuſs von Phosphorsäure. GLATZEL schlägt vor, keinen groſsen Überschuſs an Phosphorsäure anzuwenden, sondern nur 1 % über die berechnete Menge, ferner bei so hoher Temperatur zu arbeiten, daſs die Metaphosphate schmelzen, und schlieſslich die Abkühlung möglichst langsam erfolgen zu lassen. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmaſsregeln stellte er eine ganze Reihe tetrametaphosphorsaurer Salze dar und bewies durch die Konstitution der Alkalidoppelsalze die volle Berechtigung der Formel $H_4P_4O_{12}$ und des Namens Tetrametaphosphorsäure für diese Modifikation.

Die Annahmen über die Wertigkeit der verschiedenen Metaphosphorsäuren stützten sich auf Grund der bisher erwähnten Untersuchungen nur auf die Zusammensetzung der zahlreichen Doppelsalze; erst in neuerer Zeit war man bemüht, auf physikalisch-chemischer Grundlage und mit Hilfe der modernen Theorien über die Dissoziation gelöster Stoffe dieselbe zu ergründen.

L. JAWEIN und A. TILLOT[2] suchten in einer Arbeit „über das Molekulargewicht einiger Metaphosphate“ das Molekulargewicht des di-, tri- und hexametaphosphorsauren Natriums zu bestimmen. Um aus der Dampfdichte einen Schluſs auf das Molekulargewicht ziehen zu können, stellten sie die Ester der Metaphosphorsäuren dar und erhielten bei allen Versuchen sirupöse Flüssigkeiten von angenehmem Geruch. Beim Destillieren trat selbst unter vermindertem Druck (190 mm) sofort Zersetzung ein, daher konnte auf diese Weise die Untersuchung der Ester zu keinen Resultaten für die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte führen. Sie suchten nun das Molekulargewicht der Metaphosphorsäuren durch Ermitte-

[1] *Pogg. Ann.* **78**, 338.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1889**, 654.

lung der Erstarrungstemperatur ihrer Lösungen nach der Methode von RAOULT zu ermitteln. Da keines von den Metaphosphaten in Eisessig löslich war, so führten sie die Bestimmungen in wässeriger Lösung aus und erhielten für das Molekulargewicht folgende Werte:

Natriumtrimetaphosphat	103
Natriumdimetaphosphat	121
Natriumhexametaphosphat	404 417

Sie fanden, dafs die Di- und Trimetaphosphate dasselbe Molekulargewicht besitzen, und dafs sich die Molekulargewichte der Tri- und Hexametaphosphate wie 1:4 verhalten. Da bei diesen Untersuchungen auf die Dissoziation der Metaphosphate in wässeriger Lösung keine Rücksicht genommen war, so kann man die erhaltenen Resultate nicht ohne Einwurf gelten lassen.

In einer Arbeit „über die Isomerie der Metaphosphate" sucht G. TAMMANN[1] das Molekulargewicht der Metaphosphate auf Grund seiner Beobachtungen über das elektrische Leitungsvermögen und die Gefrierpunktserniedrigung dieser Salze in wässeriger Lösung zu bestimmen und kommt zu der Annahme, dafs den Trimetaphosphaten von FLEITMANN und HENNEBERG die Formel von Dimetaphosphaten und den Dimetaphosphaten FLEITMANN's die Formel von Trimetaphosphaten beizulegen sei. Er stellt ferner dem bisher bekannten Hexametaphosphat $Na_6(PO_3)_6$ noch drei metamere Hexametaphosphate von der Formel:

$$Na_2[Na_4(PO_3)_6],$$
$$Na_4[Na_2(PO_3)_6],$$
$$Na_5[Na(PO_3)_6]$$

gegenüber, und zwar auf Grund des verschiedenen Leitvermögens, welches er für diese Salze fand.

In einer späteren Arbeit „Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate" führt G. TAMMANN[2] abermals die alten Bezeichnungen FLEITMANN's für Di- und Trimetaphosphate ein und bereicherte die Anzahl der vorhandenen Metaphosphate wieder um eine Reihe von polymeren und metameren Salzen, wodurch das Kapitel der Meta-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 123 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1890**, Ref. 624.

[2] *Journ. prakt. Chem.* **45** (1892), 417 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 Ref. **1892**, 766.

phosphate noch verwickelter wurde. TAMMANN benutzte hier bereits die Bestimmung der Leitfähigkeit dazu, um die Identität zweier Natriumtrimetaphosphate festzustellen, welche aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellt waren. Das eine wurde aus der Schmelze des Mononatriumorthophosphats, das andere aus dem Ammoniumnatriumorthophosphat hergestellt. Die gefundenen Leitfähigkeiten für beide Salze waren 632 und 634.

Trotz der grofsen Anzahl von Salzen der verschiedenen Modifikationen der Metaphosphorsäure und ihres von verschiedenen Forschern bereits eingehend studierten Verhaltens hatte man für die Konstitution der polymeren Verbindungen keinen sichereren Anhaltspunkt als die bekannten Doppelsalze. Alle Doppelsalze des trimetaphosphorsauren Natriums, welche von LINDBOOM dargestellt worden sind, und zwar:

a) $NH_4BaP_3O_9 + aq$,
b) $KBaP_3O_9 + aq$,
c) $NaSrP_3O_9 + 3aq$,
d) $NaCaP_3O_9 + 3aq$,
e) $NaMgP_3O_9 + 5aq$,
f) $Na_4NiP_6O_{18} + 8aq$,
g) $Na_4CoP_6O_{18} + 8aq$,

zeigen analoge Zusammensetzung.

Das Atomverhältnis der Metalle ist $M^{II}:N = 1:1$ oder $1:2$ in den letztgenannten Salzen f) und g), wobei M^{II} ein zweiwertiges Metall bedeutet.

Das Doppelsalz der Hexametaphosphorsäure, welches man erhält, indem man die Lösung des glasigen, wasserlöslichen Natriummetaphosphats mit Salmiak in grofsem Überschufs versetzt und dann Alkohol zufügt, hatte nach den Untersuchungen von FLEITMANN in den ammoniakreichsten erhaltenen Präparaten die Zusammensetzung $(NH_4)_5NaP_6O_{18}$.

Das Salz, welches man erhält, wenn man das erwähnte Natriumammoniumoxydsalz FLEITMANN's mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge von Calciumchlorid versetzt, hatte zwar nach den Angaben von FLEITMANN keine konstante Zusammensetzung, doch bei mehreren Darstellungen entsprach der Ammoniumoxydgehalt der Formel:

$$5CaOAmO.6PO_5 \text{ oder } Ca_5(NH_4)_2(PO_3)_{12}.$$

Das Atomverhältnis war bei diesen Doppelsalzen M : N = 5 : 1 oder 5 : 2, je nachdem M ein einwertiges oder zweiwertiges Metall ist.

Tammann hat die Hexametaphosphorsäure, welche durch Entwässern und Glühen der Orthophosphorsäure entsteht, als die dem Salze Graham's entsprechende Säure betrachtet und als ein Gemisch mehrerer verschiedener Säuren angesehen.

Die Ansichten über die Konstitution der Metaphosphorsäuren sind in vielen Punkten widersprechend und noch nicht geklärt; meine Aufgabe war es nun, das Verhalten der Tri- und Hexametaphosphate in wässeriger Lösung zu betrachten und aus den dabei erhaltenen Resultaten einen Schlufs auf die Konstitution, bezw. Wertigkeit dieser Säuren zu ziehen.

Trimetaphosphate.

Zur Darstellung des Natriumtrimetaphosphats geht man nach C. G. Lindboom[1] aus vom Sal microcosmicum und verwendet das bereits von Fleitmann und Henneberg beschriebene Verfahren in folgender Weise. Das Phosphorsalz $NH_4NaHPO_4 + 4H_2O$ wird in der Platinschale langsam und vorsichtig erhitzt bis zur vollständigen Vertreibung von H_2O und NH_3, dann wird langsam erkalten gelassen, die weifse Masse wird fein pulverisiert und nochmals erhitzt unter beständigem Rühren und sorgfältigster Vermeidung des Zusammenbackens. Der Inhalt der Platinschale wird in kaltem Wasser gelöst, wobei ein Teil unlöslich zurückbleibt.

Das ist das unlösliche monometaphosphorsaure Natrium, das sogenannte Maddrell'sche Salz. Aus der wässerigen Lösung, welche in flachen Krystallisierschalen bei 30° C. verdunsten gelassen wird, krystallisieren nach einigen Stunden grofse, schöne Krystalle von trimetaphosphorsaurem Natrium

$$3NaNH_4HPO_4 = Na_3(PO_3)_3 + 3NH_3 + 3H_2O.$$

Die Krystalle, welche in $4^1/_2$ Teilen Wasser von 15° löslich sind, wurden sofort in wässerige Lösung gebracht und gaben mit Baryumchlorid und Zinkacetat keinen Niederschlag, nur manchmal eine schwache Trübung, was auf Spuren von pyrophosphorsaurem Natrium deutet. Die bestausgebildeten Krystalle wurden vorsichtig mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und analysiert.

---

[1] *Lunds. Univ. Arsskr.* **10** (1874) u. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **8** (1875), 122.

In der wässerigen Lösung des trimetaphosphorsauren Natriums wurde zunächst die Metaphosphorsäure durch Eindampfen mit Salzsäure vollständig in Orthophosphorsäure übergeführt, und eine heifs gesättigte Lösung von Barythydrat im Überschufs bis zur stark alkalischen Reaktion zugesetzt. Dadurch fällt die gesamte Phosphorsäure als phosphorsaurer Baryt aus. Der phosphorsaure Baryt wird abfiltriert, dann in verdünnter Salzsäure gelöst, und das Baryum mit Schwefelsäure in der Siedehitze gefällt; das Filtrat davon wird ammoniakalisch gemacht, die vorhandene Phosphorsäure mit Magnesiasolution gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. Im Filtrat von dem phosphorsauren Baryt, welches aufser Natrium noch die zum Fällen zugesetzte, überschüssige Menge von Barythydrat enthält, wird das Baryum mit Schwefelsäure in der Siedehitze gefällt, das Filtrat vom Baryumsulfat eingedampft, dann der Rückstand vorsichtig und zuletzt stark geglüht, bis die überschüssige Schwefelsäure vollständig vertrieben ist, und das erhaltene Natriumsulfat gewogen. Dieses Verfahren zur Trennung von Natrium und Metaphosphorsäure und gleichzeitigen Bestimmung beider Bestandteile wurde bei allen hier ausgeführten Analysen von Natriummetaphosphaten angewandt und gab genaue Resultate.

I. 0.7416 g[1] Substanz verloren beim Erhitzen auf 180° 0.1928 g H_2O = 25.99 % H_2O,
0.7198 g Substanz ergaben 0.5826 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3714 g P_2O_5 = 51.56 % P_2O_5,
0.5584 g Substanz ergaben 0.4518 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2878 g P_2O_5 = 51.55 % P_2O_5,
0.5844 g Substanz ergab. 0.4706 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2998 g P_2O_5 = 51.31 % P_2O_5 und 0.2948 g Na_2SO_4 = 0.1288 g Na_2O = 22.05 % Na_2O.

II. 0.5282 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1380 g H_2O = 26.12 % H_2O,
0.4994 g Substanz ergaben 0.4030 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2568 g P_2O_5 = 51.41 % P_2O_5,
0.5012 g Substanz ergaben 0.2580 g Na_2SO_4 = 0.1127 g Na_2O = 22.49 % Na_2O.

	Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Mittel:
H_2O	26.09	25.99	26.12	26.06 %
P_2O_5	51.42	51.47	51.41	51.44
Na_2O	22.49	22.05	22.49	22.27

Gefunden von

	Fleitmann u. Henneberg:	Lindboom:
H_2O	25.94	26.03 %
P_2O_5	51.80	51.79
Na_2O	22.43	21.63

[1] Der bei allen Analysen gebrauchte Umrechnungsfaktor für $Mg_2P_2O_7$—P_2O_5 wurde mit Hilfe der auf O = 16 bezogenen Atomgewichte berechnet und ergab 0.63712, sowie auch sämtliche Analysen auf diese Atomgewichte berechnet sind.

Zur Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit wurde das Äquivalentgewicht 138.1080 g in einem Liter Wasser von 15° C. gelöst und in einem geaichten Meſskolben bei 15° C. bis zur Marke aufgefüllt. Die Bestimmung der Leitfähigkeiten erfolgte nach der Methode von F. Kohlrausch, mit der Wheatstone'schen Brücke und dem Telephon. Die Brücke wurde vor Beginn der Messungen nach der Methode der wandernden Drähte von Strouhal und Barus geaicht. Als Widerstandsgefäſs wurde das von Arrhenius benützt, durch einen Thermostaten wurde die Temperatur der zu untersuchenden Salzlösungen genau auf 25° C. erhalten. Die Widerstandskapazität des Arrhenius'schen Widerstandsgefäſses wurde vor Beginn der Messungen und am Ende derselben ermittelt und blieb unverändert. Da das destillierte Wasser des Laboratoriums nicht ohne Einfluſs auf die Leitfähigkeit der darin gelösten Substanz ist, so wurde die spezifische Leitfähigkeit des Wassers bestimmt und gefundene $1 = 10^{-6} \times 2.922$. Um die wirkliche Leitfähigkeit zu erhalten, muſs man von der gefundenen Leitfähigkeit noch das Produkt aus der spezifischen Leitfähigkeit des Wassers und dem Molekularvolumen der betreffenden Lösung abziehen.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnen v die Verdünnung in Litern bezogen auf ein Grammäquivalent des Salzes, λ_1, λ_2, λ_3 drei unabhängig bestimmte Werte des äquivalenten Leitvermögens in Quecksilbereinheiten, λ den Mittelwert. Jeder einzelne Wert, z. B. λ_1 . . , ist das Mittel aus vier, hinter einander gemachten Beobachtungen.

v	λ_1	λ_2	λ_3	λ
1	48.1	47.9	47.9	48.0
2	57.7	58.3	57.7	57.9
4	65.9	65.5	65.7	65.7
8	74.1	73.5	74.1	73.9
16	83.7	83.3	83.7	83.6
32	89.4	89.1	89.4	89.3
64	97.8	97.2	98.2	97.7
128	105.8	105.1	105.8	105.5
256	108.7	108.7	108.8	108.7
512	117.2	117.2	117.2	117.2
1024	119.4	119.4	119.4	119.4

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 119.4 - 89.3 = 30.1.$$

Ein ganz reines Natriumtrimetaphosphat kann man nach dem folgenden Verfahren darstellen, welches neuerdings von v. Knorre[1]

[1] *Z. anorg. Chem.* 24 (1900), 381—384.

beschrieben worden ist. 60 g $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$ und 17 g Ammoniumnitrat werden innig verrührt zu einer teigartigen Masse, dann auf 300° C. 6 Stunden lang erhitzt in einer Platinschale, welche sich in einem mit Asbest verkleideten Eisenkasten befindet. Die Masse wird zunächst zähflüssig, dann, nachdem H_2O und NH_3 entwichen sind, allmählich hart und ganz weifs. Der Inhalt der Platinschale wird in kaltem Wasser gelöst und bei 30° C. der Krystallisation überlassen, welche bereits nach einigen Stunden beginnt. Die Krystalle sind etwas kleiner als die aus dem Phosphorsalz dargestellten, die wässerige Lösung derselben giebt mit Baryumchlorid und Zinkacetat weder Fällung noch Trübung, enthält also keine Spur von Natriumpyrophosphat, denn die Reaktion mit Zinkacetat ist eine scharfe Probe zum Nachweis von Pyrophosphat neben Metaphosphat; Pyrophosphate nämlich geben mit Zinkacetat einen weifsen, flockigen Niederschlag von $Zn_2P_2O_7$, Metaphosphate dagegen thun dies nicht.[1]

Die Reaktionsgleichung bei dem oben beschriebenen Prozefs ist folgende:

$$3 Na_2HPO_4 + 3 NH_4NO_3 = Na_3(PO_3)_3 + 3 NaNO_3 + 3 NHNH_3 + 3 H_2O.$$

Die Krystalle, welche aus einer natriumnitrathaltigen Mutterlauge anschiefsen, wurden auf Salpetersäure geprüft und frei von Salpetersäure befunden.

I. 0.7970 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 180° 0.2064 g H_2O = 25.90 % H_2O,
0.5318 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1378 g H_2O = 25.91 % H_2O,
0.6618 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1716 g H_2O = 25.93 % H_2O,
0.2570 g Substanz ergaben 0.2074 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1321 g P_2O_5 = 51.42 % P_2O_5.

II. 0.4596 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1202 g H_2O = 26.15 % H_2O,
0.4562 g Substanz ergaben 0.3663 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2333 g P_2O_5 = 51.16 % P_2O_5.

Berechnet:		Gefunden:			
H_2O	26.09 %	25.90	25.91	25.93	26.15 %
P_2O_5	51.42			51.16	51.42
Na_2O	22.49				

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit λ_{32} wurde das Äquivalentgewicht 4.3153 g eingewogen und in einem Liter Wasser von 15° C. gelöst.

[1] Vergl. v. Knorre, *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, 639.

v	λ_1	λ_2	λ_3	λ
32	89.3	89.4	89.5	89.4
64	96.1	96.1	96.1	96.1
128	103.0	103.0	103.0	103.0
256	109.2	109.4	109.2	109.3
512	115.0	115.1		115.0
1024	119.4	119.4		119.4

$$\varDelta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 119.4 - 89.4 = 30.0.$$

Die Äquivalentleitfähigkeiten der auf verschiedene Weise dargestellten Natriumtrimetaphosphate stimmen mit einander überein, die beiden Salze sind also identisch.

Tammann[1] erhielt für die Leitfähigkeit von Natriumtrimetaphosphat folgende Werte.

v	$\lambda \times 10^8$ $t = 19.4^0$
3.33	538
6.66	612
13.33	674
26.66	737
53.33	800
106.66	850
213.33	897
426.66	945
853.33	971
1706.66	992
3413.33	1002 } 1001
6826.66	1000 }

Da er die Äquivalentleitfähigkeiten $\lambda \times 10^8$ bei 19.4^0 angiebt, während meine Messungen von $\lambda \times 10^7$ bei 25^0 ausgeführt sind, so mufsten die Tammann'schen Werte mit Hilfe des von ihm ermittelten Temperaturkoëffizienten $\beta = 0.021$ auf 25^0 reduziert werden. Es ergeben sich dann die Werte für $\lambda \times 10^7$:

v	$\lambda \times 10^7$ $t = 25^0$
3.33	60.0
6.66	68.2
13.33	75.1
26.66	82.1
53.33	89.1
106.66	94.6
213.33	99.9
426.66	105.3
853.33	108.2
1706.66	110.6
3413.33 }	111.5
6826.66 }	

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 127.

Durch Interpolation ergeben sich die Werte für

		von mir gefunden
$v = 32$	83.5	89.4
$v = 1024$	108.7	119.4

Eine Entscheidung über die Konstitution der Trimetaphosphate läfst sich nur durch die Ostwald-Walden'sche Valenzregel erhalten, denn die Trimetaphosphate sind als starke Neutralsalze in wässeriger Lösung dissoziiert, so dafs sich aus der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung ihr Molekulargewicht nicht berechnen läfst, während sie in nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln als Benzol, Chloroform, Eisessig unlöslich sind.

Ostwald-Walden haben an einem reichlichen Material eine rein empirische Gesetzmäfsigkeit ermittelt, welche man durch folgendes Grundgesetz ausdrücken kann:

$$\frac{d\mu}{dv} = n_1 n_2 c_v$$

wobei n_1 die Wertigkeit des Anions, n_2 die Wertigkeit des Kations und c_v eine Konstante bedeutet, die sich experimentell für die meisten Salze ermitteln läfst und nur noch eine Funktion der Verdünnung v ist; μ bedeutet hier stets die Äquivalentleitfähigkeit. Für alle stark dissoziierten Salze kann man die obere Gleichung bei einer gegebenen Verdünnung v in der Nähe des Grenzwertes schreiben.

$$\mu_\infty - \mu_v = c_v n_1 n_2 \text{ oder}$$
$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = n_1 n_2 c_v,$$

wobei n_1 den Wertigkeitskoëffizienten der Säure, n_2 den Wertigkeitskoëffizienten der Base bedeuten. Da für die Natriumsalze $n_2 = 1$ wird, und die Grundkonstante sich im Mittel berechnet $C = 10.8$, so ist die Wertigkeit der Trimetaphosphorsäure

$$n_1 = \frac{\Delta}{c_v n_2} = \frac{30}{10.8} = 2.76.$$

Die Trimetaphosphorsäure ist also zweifellos dreiwertig und das trimetaphosphorsaure Natrium hat die Formel $Na_3(PO_3)_3$.

Verhalten der wässerigen Lösungen des trimetaphosphorsauren Natriums beim Erhitzen derselben.

Um die Veränderungen der wässerigen Lösung von trimetaphosphorsaurem Natrium beim Erhitzen derselben quantitativ und

auf Grund der Dissoziationserscheinungen verfolgen zu können, war es notwendig, eine quantitative Trennungsmethode von ortho- und metaphosphorsaurem Natrium zu finden.

Dieselbe beruht auf der verschiedenen Reaktion von Ortho- und Metaphosphorsäure gegen Magnesiasolution. Während die Orthophosphate mit Magnesiamischung und Ammoniak einen weifsen, krystallinischen Niederschlag geben, thut dies das Trimetaphosphat nicht. Auf Grund dieser bekannten qualitativen Reaktion wurde eine quantitative Trennungsmethode versucht.

Als Orthophosphat wurde das dreibasische orthophosphorsaure Natrium $Na_3PO_4 + 12H_2O$ verwendet. Dieses wurde umkrystallisiert und die unverwitterten Krystalle analysiert.

1.8088 g Substanz verloren beim Erhitzen 1.0226 g H_2O = 56.54 % H_2O.
0.5718 g Substanz ergaben 0.1686 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1074 g P_2O_5 = 18.78 % P_2O_5.

$Na_3PO_4 + 12H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	56.84 %	56.54 %
P_2O_5	18.68	18.78

Es wurde nun eine gewogene Menge

$$Na_3PO_4 + 12H_2O,$$

sowie von

$$Na_3(PO_3)_3 + 6H_2O$$

in 300 ccm kaltem Wasser gelöst und auf Zusatz von Ammoniak und Ammoniumchlorid mit Magnesiasolution in der Kälte gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde zwei Tage absitzen gelassen und dann abfiltriert; das Filtrat vom Magnesiumammoniumphosphatniederschlage wurde zur Entfernung des freien Ammoniaks zunächst einige Zeit erwärmt, darauf wiederholt mit Salpetersäure eingedampft, um die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure überzuführen und endlich nach der Übersättigung mit Ammoniak wie oben mit Magnesiasolution gefällt.

$$\text{I.} \begin{cases} 0.3794 \text{ g } Na_3PO_4 + 12H_2O, \\ 0.2770 \text{ g } Na_3(PO_3)_3 + 6H_2O. \end{cases}$$

Die erste Fällung gab 0.1128 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.0719 g P_2O_5; berechnet 0.0712 g P_2O_5 für 0.3794 g $Na_3PO_4 + 12H_2O$.

Die zweite Fällung gab 0.2222 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1416 g P_2O_5; berechnet 0.1425 g P_2O_5 für 0.2770 g $Na_3(PO_3)_3 + 6H_2O$.

II. $\begin{cases} 0.5870\,g\ Na_3PO_4 + 12H_2O, \\ 0.6340\,g\ Na_3(PO_3)_3 + 6H_2O. \end{cases}$

Die erste Fällung gab 0.1748 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1113 g P_2O_5; berechnet 0.1103 g P_2O_5 für 0.5870 g $Na_3PO_4 + 12H_2O$.

Die zweite Fällung gab 0.5110 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3256 g P_2O_5; berechnet 0.3261 g P_2O_5 für 0.6340 g $Na_3(PO_3)_3 + 6H_2O$.

Aus den angeführten Zahlen folgt, daſs man diese Trennungsmethode von Ortho- und Trimetaphosphat als eine quantitative ansehen kann.

Es wurde nun eine genau $^1/_{32}$ normale Lösung von Natriumtrimetaphosphat (4.3153 g gelöst in einem Liter Wasser) hergestellt.

1. Versuch: Derselben wurden 100 ccm enthaltend 0.43153 g feste Substanz mit einer geaichten Messpipette entnommen und im Thermostaten auf 50° zwei bis drei Stunden erwärmt; zu der wieder erkalteten Lösung wurde Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiasolution zugesetzt, um die Menge der eventuell entstandenen Orthophosphorsäure quantitativ bestimmen zu können, es entstand aber mit Magnesiasolution auch nach mehrtägigem Stehen kein Niederschlag.

Eine zweite Partie der Lösung wurde auf gleiche Weise bis 50° C. erwärmt, dann erkalten gelassen und die Leitfähigkeit bei 25° bestimmt $\lambda = 89.4$. Dieser Wert, welcher mit dem früher gefundenen für eine $^1/_{32}$ normale Lösung genau übereinstimmt, beweist, daſs durch Erwärmen der Lösung von Natriumtrimetaphosphat mit derselben keine Änderung vor sich gegangen ist.

2. Versuch: Nun wurden 100 ccm der obigen Lösung mit derselben Messpipette wie oben entnommen, und auf dem Wasserbade bis 100° C. längere Zeit erwärmt; die erkaltete Lösung gab auf Zusatz von Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiasolution auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag; die Leitfähigkeit der auf 100° erwärmten Lösung wurde bei 25° bestimmt und ergab $\lambda = 89.4$.

3. Versuch: 100 ccm der obigen Lösung wurden abermals mit der Messpipette entnommen, zum wallenden Sieden erhitzt und längere Zeit im Sieden erhalten. Die erkaltete Lösung gab mit Magnesiasolution, Ammoniumchlorid und Ammoniak keinen Niederschlag.

Eine andere Partie der Lösung, ebenfalls 100 ccm, wurde mit der Messpipette entnommen, quantitativ in eine Platinschale gespült,

dann aufgekocht und wiederholt stark abgedampft, dann wurde die Lösung wieder genau auf 100 ccm aufgefüllt, erkalten gelassen, und die Leitfähigkeit bei 25° bestimmt $\lambda = 89.4$.

1. Leitfähigkeit der $^1/_{32}$ normalen Lösung 89.4.
2. Leitfähigkeit der $^1/_{32}$ normalen Lösung nach dem Erwärmen auf 50° 89.4.
3. Leitfähigkeit der $^1/_{32}$ normalen Lösung nach dem Erwärmen auf 100° 89.4.
4. Leitfähigkeit der $^1/_{32}$ normalen Lösung nach dem Aufkochen 89.4.
5. Leitfähigkeit einer $^1/_{32}$ normalen Lösung von NaH_2PO_4[1] 69.4.

Aus der obigen Versuchsreihe folgt, daſs das Natriumtrimetaphosphat beim Erwärmen und Aufkochen seiner wässerigen Lösung weder in Orthophosphat noch in Pyrophosphat nach einer der beiden Gleichungen:

1. $NaPO_3 + H_2O = NaH_2PO_4$,
2. $2NaPO_3 + H_2O = Na_2H_2P_2O_7$

übergeht, denn die Leitfähigkeit ändert sich nicht, und das Verhalten gegen Magnesiasolution spricht auch dagegen.

Die Bemerkung Fleitmann's, daſs beim Kochen des trimetaphosphorsauren Natriums sich nach einiger Zeit saure Reaktion zeige infolge der Bildung von saurem phosphorsaurem Natrium, scheint also auf einem Irrtum zu beruhen.

Es ist daher stets notwendig, bei der Bestimmung von Phosphorsäure in Trimetaphosphaten dieselbe durch wiederholtes Abdampfen mit Mineralsäuren in Orthophosphorsäure überzuführen, da durch bloſses Kochen der Trimetaphosphatlösungen keine Überführung der Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure erfolgt.

Überführungszahlen von Natriumtrimetaphosphat.

Die ersten Versuche über die Elektrolyse von metaphosphorsaurem Natrium rühren her von Daniell und Miller.[2] Sie benutzten für ihre meist rein qualitativen Untersuchungen einen einfachen Apparat, bei welchem die Diffusion der Lösungen nicht vermieden war, weshalb auch die mit ihm erhaltenen Resultate unrichtig aus-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **1**, 544.
[2] *Phil. Trans.* 1 (1844), 1. — *Pogg. Ann.* **64**, 18.

gefallen sind. Das Ergebnis ihrer Elektrolyse lautet: „metaphosphorsaures Natron (PO.OONa) gab an der Anode Methaphosphorsäure, welche mit salpetersaurem Silberoxyd ein weifses Gerinnsel erzeugte".

Die ersten genauen Versuche, betreffend die Überführungszahl von trimetaphosphorsaurem Natrium rühren her von HITTORF.[1] Er benutzte dazu den Apparat, mit welchem er die Überführungszahlen von den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden bestimmte. Derselbe eignet sich für jedes Salz, dessen Anion mit einem das Lösungsmittel nicht zersetzenden Metalle eine lösliche Verbindung eingeht. Als Anode verwendete er Cadmium, welches sich nach der Elektrolyse als phosphorsaures Cadmiumoxyd in Lösung fand. HITTORF fand bei einer Lösung von $Na(PO_3)_3 + 6H_2O$, welche auf ein Teil Salz 10.58 Teile H_2O enthielt, auf Grund seiner Analysen[2] als Überführungszahl für das

Kation Na	0.427
Anion PO_3	0.573.

Die Bestimmung der Überführungszahl erfolgte von mir mit dem neuen Überführungsapparat von Professor JAHN.

Derselbe besteht aus zwei Teilen, welche mit Glasschliffen versehen sind und genau auf einander passen. Der untere Teil *A*, das Anodengefäfs, hat die äufsere Form eines Erlenmeyerkolbens, an welchem seitlich eine Öffnung angebracht ist, die durch einen gut schliefsenden Kautschukpfropfen *C* geschlossen ist. Durch die Bohrung von *C* geht ein amalgamierter Zinkstab hindurch, dessen eines Ende in das Anodengefäfs reicht, dessen anderes Ende mit einem Platindraht verlötet ist, welcher in ein knieförmig umgebogenes Glasrohr *D* eingeschmolzen ist. Dieses Glasrohr ist mit Quecksilber gefüllt und mit einer Gummikappe bedeckt, welche bei Beginn des Versuches entfernt wird, um durch Eintauchen des Leitungsdrahtes in das Quecksilber die Verbindung mit der Zinkanode herzustellen. Das ganze Anodengefäfs kann mit einem gut eingeschliffenen Glasstöpsel *E* geschlossen und mit einem um dasselbe geschlungenen Draht an der Wagschale oben aufgehängt werden.

---

[1] *Pogg. Ann.* **106**, 337—411.

[2] Bei allen Analysen, in welchen er die Phosphorsäure als $Mg_2P_2O_7$ bestimmte, erhielt er den Gehalt an P_2O_5 nicht unbeträchtlich höher und den an Na niedriger, als es die Formel der benutzten Salze verlangt, wie er selbst angiebt in *Pogg. Ann.* **106** (1859), 409.

Der obere Teil *B* des Apparates hat die Form eines Glaszylinders, welcher mit einem U-förmigen Glasrohr verschmolzen ist, das sich oben flaschenartig erweitert. In dieser Erweiterung befindet sich ein gläsernes Näpfchen *F*, das zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist und so die leitende Verbindung mit der Kathode *G* herstellt, die aus einem amalgamierten Kupferstab besteht. An der U-förmigen Krümmung des Kathodengefäfses ist ein Ansatzstück mit einem Glashahn angebracht, der dazu dient, nach beendigtem Versuche die Kathodenflüssigkeit abzulassen. Der Teil des oberen Gefäfses, welcher auf das Anodengefäfs aufgesetzt wird, kann durch einen massiven Glasstöpsel *I* geschlossen werden, an welchem ein langer, zur Führung dienender Stiel *H* angeschmolzen ist. Dieser Glasstöpsel *I* ist mit einem Schliff versehen und auf das Anodengefäfs genau eingeschliffen, so dafs er den Durchgang des Stromes vollständig unterbrechen kann, indem er Anoden- und Kathodenflüssigkeit von einander luftdicht abschliefst. Vor Beginn des Versuches wird das Anodengefäfs mit aufgesetztem Glasstöpsel *E* leer gewogen und dann nach Entfernung dieses Glasstöpsels mit dem oberen Teil des Apparates luftdicht verbunden. Nun wird der ganze Apparat unter sorgfältiger Vermeidung des Entstehens von Luftblasen mit der Lösung von $Na_3(PO_3)_3 + 6\,H_2O$ gefüllt. Dann wird die im Anodengefäfse befindliche Lösung durch sorgfältiges Senken des dasselbe abschliefsenden Glasstöpsels *I* von der im oberen Teil des Apparates befindlichen Lösung getrennt, das Anodengefäfs abgehoben, mit dem Glasstöpsel *E* geschlossen und gewogen. Hierauf wird das Anodengefäfs wieder mit dem oberen Teil des Apparates verbunden, in einen Thermostaten gestellt und in den Stromkreis eingeschaltet. Während der Elektrolyse wird die Kommunikation zwischen Anoden- und Kathodengefäfs dadurch hergestellt, dafs der Glasstöpsel *I* vermittelst des Stieles emporgezogen wird.

Als Stromquelle wurden 10 Akkumulatoren benutzt, die eine Spannung von 23 Volt zeigten. Die Stärke des durch die Lösung hindurchgehenden Stromes wurde bei Beginn des Versuches ermittelt mit einem Normalwiderstand und einem Präzisionsvoltmeter, welches im Nebenschlufs an den Widerstand geschaltet war. Zur genauen Kenntnis der hindurchgegangenen Strommenge war ein Poggendorff'sches Silbervoltameter eingeschaltet, welches eine 20%ige Silbernitratlösung enthielt.

Die Konzentrationsänderungen der Lösung, welche der hindurchgehende Strom bewirkt, wurden durch die Analyse ermittelt. Dies

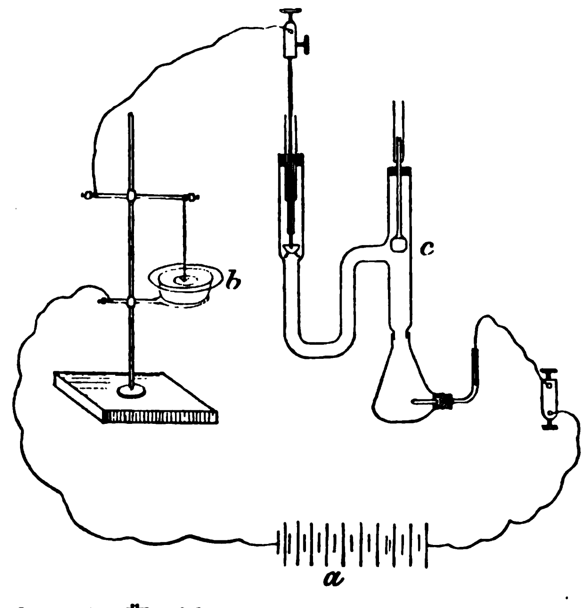
geschah in der Weise, dafs der ursprünglichen, noch nicht elektrolysierten Lösung 25 ccm mit einer geaichten Mefspipette entnommen, gewogen und analysiert wurden. Am Ende des Versuches wurde der Inhalt des Anodengefäfses, nachdem es von dem oberen Teil des Apparates unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erschütterung getrennt und mit aufgesetztem Glasstöpsel gewogen worden war, quantitativ in einen geaichten $^1/_2$ Literkolben gespült und bei 15° zur Marke aufgefüllt. Dann wurde aus dem Kolben die Flüssigkeit in eine genau geaichte Bürette gegossen und aus letzterer zur Analyse 100 ccm entnommen. Um das von der Anode wahrscheinlich in Form von metaphosphorsaurem Zinkoxydnatrium in Lösung gegangene Zink zu entfernen, wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert, mit essigsaurem Natrium versetzt, dann Schwefelwasserstoff eingeleitet und das ausgefällte Zinksulfid vorsichtig abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes erwärmt, dann wiederholt mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, um die Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure überzuführen, schliefslich ammoniakalisch gemacht, die gesamte Phosphorsäure mit Magnesiasolution gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen.

Wie oben erwähnt, wurde das Anodengefäfs am Ende des Versuches unter sorgfältiger Vermeidung jeder Erschütterung von dem oberen Teil des Apparates getrennt, mit dem Glasstöpsel *E* geschlossen; auf das knieförmig gebogene Glasrohr, welches das Quecksilber enthält, wurde die Gummikappe aufgesetzt, und das ganze Anodengefäfs mit der elektrolysierten Lösung gewogen.

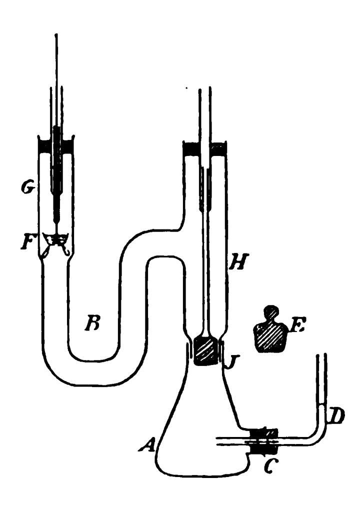
Das Stück des oberen Teiles des Apparates, welches auf das Anodengefäfs aufgesetzt wird, enthält die Mittelschicht, welche durch den hindurchgehenden Strom keine Konzentrationsänderung erfahren soll, denn diese erfolgt nur an den Elektroden. Diese zwischen Anoden- und Kathodenraum befindliche Mittelschicht wird durch Heben des das Anodengefäfs abschliefsenden Glasstöpsels in ein trockenes Becherglas abfliessen gelassen; 25 ccm werden daraus mit derselben, geaichten Mefspipette wie oben entnommen, gewogen und analysiert.

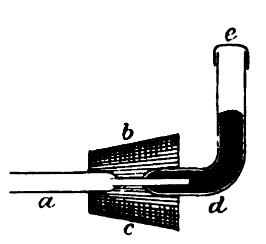
Die Stärke des durch die Lösung hindurchgehenden Stromes betrug 0.01 Amp., gemessen mit dem Normalwiderstand und dem Präzisionsvoltmeter. Der Strom wurde so gering genommen, damit keine Erwärmung oder Mischung der verschiedenen Flüssigkeitsschichten der Lösung stattfinde.

Überführungsapparat von Jahn.



Schaltung des Überführungsapparates während der Elektrolyse.
a **Stromquelle.** *b* **Silbervoltameter.** *c* **Überführungsapparat.**





a **Zinkanode.**
b **Platindraht.**
c **Gummistopfen.**
d **Glasrohr mit Quecksilber gefüllt.**
e **Gummikappe.**

1. Versuch.

Konzentration der Lösung: 5.3999 g gelöst in 1/2 Liter

ausgeschiedenes Silber	0.6590 g Ag
entsprechend	0.48236 g PO_3
Anode leer wog	155.0754 g
Anode voll vor der Elektrolyse . .	340.9220 g
Anode voll nach der Elektrolyse . .	341.2900 g

Analyse der ursprünglichen Lösung:

25 ccm = 25.0382 g ursprüngliche Lösung lieferten 0.2180 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1389 g P_2O_5.

25 ccm = 24.9599 g ursprüngliche Lösung lieferten 0.2182 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1390 g P_2O_5.

Aus der Einwage und Formel berechnet sich 0.1388 g P_2O_5.

Analyse der elektrolysierten Anodenlösung:

1. 100 ccm Anodenlösung enthielten 0.4044 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2577 g P_2O_5.
2. 100 ccm Anodenlösung enthielten 0.4045 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2577 g P_2O_5.

Die unveränderte Lösung enthält in:

185.8466 g[1]
1.0330 g P_2O_5[2]
184.8136 g
0.4517 g Na_2O (aus der Formel berechnet)
184.3619 g Wasser.

Die elektrolysierte Lösung um die Anode ohne das Zink führte in

186.2146 g[3]
1.2885 g P_2O_5[4]
184.9261 g
0.5635 g Na_2O (aus der Formel berechnet)
184.3626 g
0.0726 g O
184.2900 g Wasser.

[1] 340.9220 g
−155.0754 g
185.8466 g

[2] 24.9990 g : 0.13895 g P_2O_5 = 185.8466 g : x = 1.0330 g P_2O_5
(Mittel aus den beiden Bestimmungen).

[3] 341.2900 g
−155.0754 g
186.2146 g

[4] 100 ccm : 500 ccm = 0.2577 g P_2O_5 : x = 1.2885 g P_2O_5.

Die 184.2900 g Wasser führten von der Elektrolyse 1.0326 g P_2O_5,[1] nach der Elektrolyse 1,2885 g P_2O_5, demnach beträgt die Überführung des PO_3

$$\begin{array}{r} 1.2885\text{ g} \\ -1.0326\text{ g} \\ \hline 0.2559\text{ g} \end{array} P_2O_5 = 0.28473\text{ g } PO_3,$$

oder $\frac{28473}{48236} = 0.590$ des Äquivalentes.

Überführungszahl des Anions 0.590.
Überführungszahl des Kations 0.410.

2. Versuch.

Konzentration der Lösung: 5.3180 g gelöst in $^1/_2$ Liter

reduziertes Silber	0.6389 g Ag
entsprechend	0.46764 g PO_3
Anodengefäfs leer wog	151.8480 g
Anodengefäfs voll vor der Elektrolyse .	337.3000 g
Anodengefäfs voll nach der Elektrolyse .	337.7534 g

25 ccm = 25.0362 g ursprüngliche Lösung lieferten 0.2129 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1356 g P_2O_5.

Analyse der elektrolysierten Anodenlösung:

1. 100 ccm Anodenlösung enthielten 0.3931 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2504 g P_2O_5.

2. 100 ccm Anodenlösung enthielten 0.3934 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2506 g P_2O_5.

Analyse der Mittelschicht:

25 ccm = 24.9572 g Lösung enthielten 0.2104 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1341 g P_2O_5.

Die unveränderte Lösung enthält in

185.4520 g[2]
1.0044 g P_2O_5[3]
184.4476 g
0.4392 g Na_2O (aus der Formel berechnet)
184.0084 g Wasser.

Die elektrolysierte Lösung um die Anode ohne das Zink führte in

[1] 184.3619 g : 184.2900 g = 1.0330 g P_2O_5 : x = 1.0326 g P_2O_5.

[2] 337.3000 g
−151.8480 g
185.4520 g

[3] 25.0362 g : 185.4520 g = 0.2505 g P_2O_5 : x = 1.0044 g P_2O_5.

185.9054 g[1]
1.2525 g P_2O_5[2]
184.6529 g
0.5474 g Na_2O (aus der Formel berechnet)
184.1055 g
0.0706 g O
184.0349 g Wasser.

Die 184,0349 g Wasser führten vor der Elektrolyse 1.0045 g P_2O_5,[3] nach der Elektrolyse 1.2525 g P_2O_5, demnach beträgt die Überführung des PO_3

$$\begin{array}{r} 1.2525 \\ -1.0045 \\ \hline 0.2480 \end{array} \text{ g } P_2O_5 = 0.27594 \text{ g } PO_3,$$

oder $\frac{27594}{46764} = 0.590.$

Überführungszahl des Anions 0.590.
Überführungszahl des Kations 0.410.

Aus dem Gesetz von Kohlrausch und den Hittorf'schen Untersuchungen folgt:

$$1.\quad \lambda = \varkappa (u + v),$$

$$2.\quad \frac{n}{1-n} = \frac{u}{v},$$

wobei λ den Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit, n die Überführungszahl des Kations, $1-n$ die Überführungszahl des Anions, u die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, v die des Anions bedeuten. Die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten ist durch den Maximalwert der äquivalenten Leitfähigkeit gegeben. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten kennt man aus den gemachten Versuchen. Folglich kann man die Einzelwerte berechnen:

$$1.\quad v\varkappa = (1-n)\lambda, \qquad 2.\quad u\varkappa = n\lambda.$$

Setzt man den Proportionalitätsfaktor $\varkappa = 1$, d. h. drückt man die Wanderungsgeschwindigkeiten in Leitfähigkeitseinheiten aus, so folgt

$$1.\quad v = (1-n)\lambda, \qquad 2.\quad u = n\lambda.$$

---

[1] 337.7534 g
− 151.8480 g
185.9054 g.

[2] 100 ccm : 500 ccm = 0.2505 g P_2O_5 : x = 1.2525 g P_2O_5.

[3] 184.0084 g : 184.0349 g = 1.0044 g P_2O_5 : x = 1.0045 g P_2O_5.

Setzt man in diese Gleichungen die durch die Versuche gefundenen Werte für

$\lambda = 119.4$
$n = 0.410$
$1 - n = 0.590$ ein, so erhält man
$u = 0.410 \times 119.4 = 49$
$v = 0.590 \times 119.4 = 70.4.$

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions $PO_3 = 70.4$.
Die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations Na = 49.
Die Wanderungsgeschwindigkeit des Na Jons bei 25° giebt Bredig[1] an = 49,2.

Aus dieser Übereinstimmung folgt, dafs sowohl die Zahlen für die Leitfähigkeit als auch für die Wanderungsgeschwindigkeit der Zuverlässigkeit nicht entbehren und wiederum die Annahme der Dreiwertigkeit der Trimetaphosphorsäure bestätigen.

Baryumsalz.

Zu einer im Überschufs anzuwendenden Lösung von Baryumchlorid setzt man unter Umrühren eine Lösung von 1 Teil $Na_3(PO_3)_3$ + $6H_2O$ in 10—15 Teilen H_2O, um die Bildung eines Doppelsalzes zu verhindern. Nach wenigen Minuten scheiden sich bereits schöne Krystalle von trimetaphosphorsaurem Baryum aus.

0.8636 g Substanz verloren beim Erhitzen bis zur Rotglut 0.0938 g H_2O = 10.86 % H_2O.

0.7156 g Substanz ergaben 0.5042 g $BaSO_4$ = 0.3313 g BaO = 46.29 % BaO und 0.4768 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3038 g P_2O_5 = 42.45 % P_2O_5.

Berechnet:		Gefunden:	Gef. von Lindboom:
H_2O	10.88	10.86	10.70 %
BaO	46.22	46.29	46.04
P_2O_5	42.90	42.45	42.32
	100.00	99.60	99.06

Aus der oben erwähnten Analyse folgt, dafs man Baryumsulfat bei Gegenwart von Metaphosphorsäure genau bestimmen kann, während Graham angiebt, dafs die Metaphosphorsäure die Fällung von Schwefelsäure als Baryumsulfat zum Teil verhindere.

Die Äquivalentfähigkeit λ_{32} konnte nicht bestimmt werden, weil

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 13 (1894), 191.

das Äquivalentgewicht 0.5178 g in 100 ccm H_2O nicht löslich ist, ebenso konnte λ_{64} nicht bestimmt werden, weil sich sogar 0.2589 g in 100 ccm H_2O lösten. TAMMANN[1] giebt zwar an, dafs 14.3 g $Ba_3 2(PO_3)_3 + 6H_2O$ sich in einem Liter Wasser von 20° lösen, doch konnte ich trotz Umschütteln und mehrtägigem Stehenlassen nicht einmal 2.589 g in einem Liter Wasser lösen.

Erst von λ_{128} konnten die Äquivalentleitfähigkeiten von $^1/_6[Ba_3 2(PO_3)_3 + 6H_2O]$ bestimmt werden. Aus den gefundenen Werten ergiebt sich, dafs die Dissoziation ziemlich regelmäfsig verläuft.

v	λ_1	λ_2	λ_3	λ
128	64.8	64.7	64.7	64.7
256	76.0	76.0	76.0	76.0
512	89.4	89.1	89.4	89.4
1024	106.8	106.3	106.8	106.6
2048	125.8	125.0	125.8	125.5

Mangansalz.

Man setzt zu einer überschüssigen, gesättigten Lösung von Manganchlorür eine Lösung von Natriumtrimetaphosphat und rührt wiederholt mit dem Glasstabe um, alsbald fallen kleine, ganz weifse Kryställchen von trimetaphosphorsaurem Mangan aus.

0.5840 g Substanz verlieren beim Erhitzen 0.1394 g H_2O = 23.87 % H_2O,
0.4420 g Substanz ergaben 0.1390 g MnS = 0.1133 g MnO = 25.63 % MnO.

Die Bestimmung des MnO durch elektrolytische Fällung, darauffolgendes Glühen des MnO_2 und Überführung in Mn_3O_4 gab durchwegs zu hohe Werte für MnO, wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist.

1. 0.4172 g Substanz ergaben 0.1170 g Mn_3O_4 = 0.1088 g MnO = 26.08 % MnO,

berechnet 25.45 % MnO.

2. 0.5760 g Substanz ergaben 0.1642 g Mn_3O_4 = 0.1527 g MnO = 26.51 % MnO.

Wahrscheinlich beeinflufst die Gegenwart von Metaphosphorsäure die Fällung des MnO_2 oder die physikalische Beschaffenheit des Niederschlages in ungünstiger Weise.

0.3890 g Substanz ergaben 0.3084 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1965 g P_2O_5 = 50.54 % P_2O_5.

[1] *Journ. prakt. Chem.* 45 (1892), 427.

	Berechnet:	Gefunden:	Gef. von Lindboom:
H_2O	23.68	23.87	23.86 %
P_2O_5	50.88	50.54	51.50
MnO	25.44	25.63	25.67
	100.00	100.04	101.03

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten von

$$Mn_3 2(PO_3)_3 + 11 H_2O$$

wurde das Äquivalentgewicht für $\lambda_{32} = 0.43605$ g in 100 ccm Wasser gelöst und in der bekannten Weise auf 1024 l allmählich verdünnt

v	λ_1	λ_2	λ_3	λ
32	33.7	33.5	33.5	33.6
64	39.9	39.7	39.6	39.7
128	47.7	48.0	47.7	47.8
256	57.7	58.0	58.2	58.0
512	71.6	71.1	71.2	71.3
1024	90.1	90.6	90.1	90.3
2048	111.7	111.7	111.7	111.7

$$\varDelta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 90.1 - 33.6 = 56.5.$$

Aus den gefundenen Werten für die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ kann man wiederum auf die Tribasizität dieser Modifikation der Metaphosphorsäure schliefsen, denn wäre sie zweibasisch, so müfste die Differenz $\varDelta_{1024} - \varDelta_{32}$ um 40 liegen, nicht aber nahezu 60 betragen. Ähnliche Werte fand Walden[1] für Aluminium- und Chromisulfat, bei denen $n_1 . n_2$, das Produkt aus dem Wertigkeitskoëffizienten der Base und Säure ebenfalls 6 ist.

$$^1/_6\, Cr_2(SO_4)_3 + 18 H_2O, \qquad \varDelta = 56{,}8,$$
$$^1/_6\, Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O, \qquad \varDelta = 52.5.$$

Silbersalz.

Das trimetaphosphorsaure Silber wurde bisher noch nicht so rein dargestellt, wie man es für die Leitfähigkeitsmessungen benötigt. Fleitmann und Henneberg fanden im wasserhaltigen Salze

		Berechnet:
$3 Ag_2O$	58.62	60.10 %
$3 P_2O_5$	38.21	36.80
H_2O	3.15	3.10
	99.98	100.00

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 541.

Das Salz hielt nämlich noch 0.86 % trimetaphosphorsaures Natrium zurück. Durch einen grofsen Überschufs von salpetersaurem Silber, 15 g $AgNO_3$ auf 5 g $Na_3(PO_3)_3$, liefs sich die Einmischung von Natriumsalz auf Kosten der Schönheit und Gröfse der Krystalle auf ein Minimum bringen und schliefslich ganz beseitigen. Die Natriumtrimetaphosphatlösung wurde zur $AgNO_3$-Lösung zufliefsen gelassen, damit Silbernitrat stets im Überschufs bleibe, und jede Ursache zur Bildung von Doppelsalz beseitigt sei. Die nachfolgenden Analysen stammen von verschiedenen Präparaten, deren Reinheit stets zunahm.

1. 0.8718 g Substanz ergaben 0.4818 g Ag = 0.5175 g Ag_2O = 59.35 % Ag_2O,
2. 0.5454 g Substanz ergaben 0.3124 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1990 g P_2O_5 = 36.52 % P_2O_5,
3. 0.7422 g Substanz ergaben 0.4120 g Ag = 0.4425 g Ag_2O = 59.62 % Ag_2O,
4. 0.7088 g Substanz ergaben 0.3944 g Ag = 0.4236 g Ag_2O = 59.76 % Ag_2O,
5. 0.4514 g Substanz ergaben 0.2514 g Ag = 0.2703 g Ag_2O = 59.84 % Ag_2O,
6. 0.4090 g Substanz ergaben 0.2292 g Ag = 0.2462 g Ag_2O = 60.19 % Ag_2O und 0.2369 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1510 g P_2O_5 = 36.92 % P_2O_5,
7. 1.0648 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.0352 g H_2O = 3.30 % H_2O,
8. 0.5968 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.0197 g H_2O = 3.30 % H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	3.10	3.30 %
Ag_2O	60.10	60.19
P_2O_5	36.80	36.72
	100.00	100.21

Wegen der sehr geringen Löslichkeit von trimetaphosphorsaurem Silber in Wasser konnten keine Leitfähigkeitsmessungen gemacht werden, denn es läfst sich nicht einmal eine $^1/_{128}$ normale Lösung (0.1507 g gelöst in 100 ccm H_2O) herstellen.

Kupfersalz.

Alle Versuche, das Kupfersalz der Trimetaphosphorsäure herzustellen, führten zu Pyrophosphaten.

Auch Lindboom erhielt bei der Umsetzung von Natriumtrimetaphosphat mit Kupfersalzen ein Pyrophosphat, während Tammann ein Salz von der Zusammensetzung $Cu_3 2(PO_3)_3 + 9H_2O$ erhielt.

Zu einer überschüssigen Lösung von Kupfersulfat und zwar 15 g (berechnet 7.4 g) wurde eine konzentrierte Lösung von Natriumtrimetaphosphat und zwar 5 g (berechnet 8.2 g) zugesetzt, die klare Flüssigkeit blieb einige Tage im Vakuumexsikkator, und es schieden

sich hierauf blaue Kryställchen aus. Diese wurden bis auf Schwefelsäurefreiheit gewaschen und getrocknet.

Die Krystalle sind in Wasser sehr schwer löslich, löslich in verdünnten Säuren, werden beim Erhitzen grün ohne zu schmelzen, während die Trimetaphosphate meist beim Erhitzen schmelzen. Zur Analyse wurde das lufttrockene Salz in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch bestimmt (Stromdichte = 0.3 Ampère), es wurde natürlich ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, und in den vereinigten Filtraten die Phosphorsäure mit Magnesiasolution gefällt, nachdem dieselbe vollständig in Orthophosphorsäure übergeführt war.

I. 0.5395 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1244 g H_2O = 23.28 % H_2O, 0.6212 g Substanz ergaben 0.1958 g Cu = 0.2455 g CuO = 39.52 % CuO und 0.3570 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2274 g P_2O_5 = 36.63 % P_2O_5.

II. 0.9504 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.2214 g H_2O = 23.29 % H_2O, 0.4888 g Substanz ergaben 0.1544 g Cu = 0.1936 g CuO = 39.60 % CuO und 0.2850 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1816 g P_2O_5 = 37.15 % P_2O_5.

	I.	II.	Mittel:	Molekulares Verhältnis:	
H_2O	23.28	23.29	23.28 %	4.97	5
CuO	39.52	39.60	39.56	1.91	2
P_2O_5	36.65	37.15	36.89	1.00	1
	99.45	100.04	99.75		

Daraus ergiebt sich die Formel $2CuO, P_2O_5 + 5H_2O$ oder $Cu_2P_2O_7 + 5H_2O$, es entsteht also nicht, wie man erwarten sollte, $Cu_3 2(PO_3)_3$ nach der Gleichung $2Na_3(PO_3)_3 + 3CuSO_4 = 3Na_2SO_4 + Cu_3 2(PO_3)_3$, sondern der Prozefs verläuft vielleicht nach folgenden Gleichungen:

1. $2NaPO_3 + H_2O = Na_2H_2P_2O_7$
2. $Na_2H_2P_2O_7 + 2CuSO_4 = Cu_2P_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2SO_4$,

wobei die entstehende freie Schwefelsäure eventuell auf die Bildung von Pyrophosphat beschleunigend wirkt.

Um die Wirkung der freien Schwefelsäure aufzuheben, wurde zur Lösung von Kupfersulfat und Natriumtrimetaphosphat noch Alkalilauge bis zur Bildung eines Niederschlages zugesetzt, dann die Lösung vom Niederschlage abfiltriert und im Vakuumexsikkator auskrystallisieren gelassen, doch schied sich wieder pyrophosphorsaures Kupfer aus.

Zinksalz.

Bei dem Versuche, Zinktrimetaphosphat darzustellen, wurden Körper erhalten, deren Analysen auf ein Zinknatriumpyrophosphat[1] deuten. Die Körper wurden erhalten, indem eine Lösung von Natriumtrimetaphosphat zu einer überschüssigen Lösung von Zinkacetat zugesetzt wurde. Nach einem Tage schieden sich bereits unter dem Vakuumexsikkator schöne, weifse Kryställchen aus. Die Krystalle blähen sich bei schwacher Hitze auf und schmelzen bei Rotglut zu einer glasigen Masse. Es folgen die Analysen von zwei verschiedenen Präparaten.

I. 0.5970 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.1740 g H_2O = 29.14 % H_2O.
II. 0.7199 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.2071 g H_2O = 28.77 % H_2O.
I. 0.5930 g Substanz ergaben 0.1310 g Zn = 0.1630 g ZnO = 27.49 % ZnO, 0.5152 g Substanz ergaben 0.2980 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.1899 g P_2O_5 = 36.88 % P_2O_5.
II. 0.6322 g Substanz ergaben 0.1404 g Zn = 0.1748 g ZnO = 27.64 % ZnO.

			Mittel:
H_2O	29.14	28.77	28.95 %
P_2O_5	36.88		36.88
ZnO	27.49	27.64	27.57
Na_2O (aus der Differenz)			6.60

Das Verhältnis von P_2O_5 zu $\underbrace{ZnO + Na_2O}$ ergiebt sich zu 1 : 1.70, während es bei einem Trimetaphosphate 1 : 1 sein müfste.

Cadmiumsalz.

Während es nicht gelang, durch Einwirkung von Lösungen des Natriumtrimetaphosphats auf schwefelsaure, beziehungsweise essigsaure Salze des Kupfers und Zinks Trimetaphosphate herzustellen, indem wahrscheinlich die freie Säure die Bildung von Metaphosphaten hindert und zur Bildung von Pyrophosphaten Veranlassung giebt, so war es möglich, ein trimetaphosphorsaures Salz des Cadmiums herzustellen und in der Konstitution des erhaltenen Doppelsalzes einen ferneren Anhaltspunkt für die Annahme der Dreiwertigkeit der Trimetaphosphorsäure zu bieten. Um die Gegenwart einer

---

[1] Zu demselben Ergebnis gelangt auch v. KNORRE. *Zeitschr. anorg. Chem.* 24 (1900), 387, während TAMMANN auch hier ein Trimetaphosphat erhalten haben will; allerdings ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten keine befriedigende.

freien Säure auszuschliefsen, wurde ausgegangen von Natriumtrimetaphosphat und Cadiumjodid. Zu einer Lösung von ungefähr 10 g Natriumtrimetaphosphat wurde eine konzentrierte Lösung von ca. 8 g Cadmiumjodid zugesetzt. Die Flüssigkeit bleibt klar, erst auf Zusatz von Alkohol fällt ein weifser, flockiger Niederschlag, dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, um das entstandene Natriumjodid vollständig in Lösung zu bringen und endlich getrocknet. Das entstandene Salz, welches wie die meisten Metaphosphate in Alkohol unlöslich, in Wasser schwer löslich ist, wurde auf Abwesenheit von Jod und Schwefelsäure (denn das Cadmiumjodid war aus Cadmiumsulfat und Jodkalium dargestellt worden) geprüft, die nicht nachgewiesen werden konnten.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs aus der schwach salzsauren Lösung des Salzes das Cadmium mit Schwefelwasserstoff bei 60° ausgefällt und als Cadmiumsulfid gewogen wurde. Aus dem Filtrat wurde zunächst der Schwefelwasserstoff durch anhaltendes Kochen entfernt und dann Metaphosphorsäure und Natrium auf die früher beschriebene Weise bestimmt.

I. 0.5040 g Substanz ergaben 0.0947 g CdS = 0.0842 g CdO = 16.70 % CdO u. 0.4416 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2815 g P_2O_5 = 55.82 % P_2O_5 und 0.2080 g Na_2SO_4 = 0.0909 g Na_2O = 18.03 % Na_2O.

II. 0.4072 g Substanz ergaben 0.0790 g CdS = 0.0691 g CdO = 16.98 % CdO, 0.6250 g Substanz ergaben 0.5440 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3468 g P_2O_5 = 55.49 % P_2O_5.

Das Verhältnis $P_2O_5 : \underbrace{CdO + Na_2O}$ ist 1 : 1 (genauer 1 : 1.07), daher ist das Salz ein Trimetaphosphat, und das Verhältnis P_2O_5 : CdO ist 3 : 1 (genauer 3.007 : 1), daher liegt ein Doppelsalz vor, in welchem $^1/_3$ der Base durch Natrium und $^1/_3$ durch Cadmium vertreten sind. Annähernd stimmen die gefundenen Zahlen auf die Formel $CdNa_4(PO_3)_6 + 4H_2O$.

Hexametaphosphat.

Zur Darstellung des Natriumhexametaphosphats, dessen Dissoziation in wässeriger Lösung behufs Bestimmung seiner Molekulargröfse untersucht werden sollte, wurde das Phosphorsalz $NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$ benützt. Dieses wurde langsam bis zum Schmelzen erhitzt und dann sehr rasch erkalten gelassen. Dabei bildet sich das amorphe, glasige metaphosphorsaure Natrium, welches nach seinem Endecker „Graham'sches Salz“[1] genannt wird.

[1] Graham, *Pogg. Ann.* 32 (1834), 33.

Das erhaltene Salz hatte nicht die richtige Zusammensetzung, wie die Analysen zeigen.

	Berechnet:	Gefunden:	
P_2O_5	69.57	66.76	66.84 %
Na_2O	30.43	28.88	

Die erhaltenen Werte für Phosphorsäure und Natron sind durchweg zu klein, denn das Salz enthielt noch Ammoniak, wie sich leicht nachweisen liefs.[1]

Um diesen Ammoniakgehalt zu vermeiden, wurde als Ausgangsmaterial ein Phosphat gewählt, welches keinen Ammoniak enthält, nämlich das saure Natriumpyrosphosphat. Dieses wird nach dem von v. KNORRE[2] angegebenen Verfahren dargestellt, indem man das gewöhnliche Natriumpyrophosphat in siedend heifs gesättigte Lösung bringt, Methylorange als Indikator zusetzt und die noch heifs gesättigte Lösung mit Salpetersäure bis zur eben eintretenden sauren Reaktion titriert, was man daran erkennt, dafs die Lösung Lachsfarbe annimmt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich platte, hexagonale Säulen aus von der Zusammensetzung $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$.

1.2234 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.4034 g H_2O = 32.97 % H_2O; berechnet 32.75 % H_2O.

Das saure Natriumpyrophosphat geht durch langsames Erhitzen, welches sich allmählich bis zur Rotglut steigert und rasches Erkalten durch Eintauchen des Platintiegels, in welchem man das Schmelzen vornimmt, in kaltes Wasser über in glasiges, amorphes Natriumhexametaphosphat und zwar quantitativ nach folgender Gleichung:

$$Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O = 2NaPO_3 + 7H_2O.$$

0.6038 g Substanz ergaben 0.6578 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.4191 g P_2O_5 = 69.41 % P_2O_5
0.5452 g Substanz ergaben 0.5892 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3754 g P_2O_5 = 68.85 % P_2O_5
0.5096 g Substanz ergaben 0.5488 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3496 g P_2O_5 = 68.61 % P_2O_5
0.4131 g Substanz ergaben 0.4444 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2831 g P_2O_5 = 68.53 % P_2O_5
0.5468 g Substanz ergaben 0.5878 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3745 g P_2O_5 = 68.49 % P_2O_5.

---

[1] Wie langsam das Phosphorsalz beim Erhitzen seinen Ammoniakgehalt vollständig verliert, ist neuerdings durch v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* **24**, 388 bis 390) nachgewiesen worden.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* **1892**, 641.

freien Säure auszuschliefsen, wurde ausgegangen von Natriumtrimetaphosphat und Cadiumjodid. Zu einer Lösung von ungefähr 10 g Natriumtrimetaphosphat wurde eine konzentrierte Lösung von ca. 8 g Cadmiumjodid zugesetzt. Die Flüssigkeit bleibt klar, erst auf Zusatz von Alkohol fällt ein weifser, flockiger Niederschlag, dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, um das entstandene Natriumjodid vollständig in Lösung zu bringen und endlich getrocknet. Das entstandene Salz, welches wie die meisten Metaphosphate in Alkohol unlöslich, in Wasser schwer löslich ist, wurde auf Abwesenheit von Jod und Schwefelsäure (denn das Cadmiumjodid war aus Cadmiumsulfat und Jodkalium dargestellt worden) geprüft, die nicht nachgewiesen werden konnten.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dafs aus der schwach salzsauren Lösung des Salzes das Cadmium mit Schwefelwasserstoff bei 60° ausgefällt und als Cadmiumsulfid gewogen wurde. Aus dem Filtrat wurde zunächst der Schwefelwasserstoff durch anhaltendes Kochen entfernt und dann Metaphosphorsäure und Natrium auf die früher beschriebene Weise bestimmt.

I. 0.5040 g Substanz ergaben 0.0947 g CdS = 0.0842 g CdO = 16.70 % CdO u. 0.4416 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2815 g P_2O_5 = 55.82 % P_2O_5 und 0.2080 g Na_2SO_4 = 0.0909 g Na_2O = 18.03 % Na_2O.

II. 0.4072 g Substanz ergaben 0.0790 g CdS = 0.0691 g CdO = 16.98 % CdO. 0.6250 g Substanz ergaben 0.5440 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3468 g P_2O_5 = 55.49 % P_2O_5.

Das Verhältnis $P_2O_5 : \underbrace{CdO + Na_2O}$ ist 1 : 1 (genauer 1 : 1.07), daher ist das Salz ein Trimetaphosphat, und das Verhältnis P_2O_5 : CdO ist 3 : 1 (genauer 3.007 : 1), daher liegt ein Doppelsalz vor, in welchem $^1/_3$ der Base durch Natrium und $^1/_3$ durch Cadmium vertreten sind. Annähernd stimmen die gefundenen Zahlen auf die Formel $CdNa_4(PO_3)_6 + 4 H_2O$.

Hexametaphosphat.

Zur Darstellung des Natriumhexametaphosphats, dessen Dissoziation in wässeriger Lösung behufs Bestimmung seiner Molekulargröfse untersucht werden sollte, wurde das Phosphorsalz $NaNH_4HPO_4 + 4 H_2O$ benützt. Dieses wurde langsam bis zum Schmelzen erhitzt und dann sehr rasch erkalten gelassen. Dabei bildet sich das amorphe, glasige metaphosphorsaure Natrium, welches nach seinem Endecker „GRAHAM'sches Salz“[1] genannt wird.

[1] GRAHAM, *Pogg. Ann.* 32 (1834), 33.

Das erhaltene Salz hatte nicht die richtige Zusammensetzung, wie die Analysen zeigen.

	Berechnet:	Gefunden:	
P_2O_5	69.57	66.76	66.84 %
Na_2O	30.43	28.88	

Die erhaltenen Werte für Phosphorsäure und Natron sind durchweg zu klein, denn das Salz enthielt noch Ammoniak, wie sich leicht nachweisen liefs.[1]

Um diesen Ammoniakgehalt zu vermeiden, wurde als Ausgangsmaterial ein Phosphat gewählt, welches keinen Ammoniak enthält, nämlich das saure Natriumpyrosphosphat. Dieses wird nach dem von v. KNORRE[2] angegebenen Verfahren dargestellt, indem man das gewöhnliche Natriumpyrophosphat in siedend heifs gesättigte Lösung bringt, Methylorange als Indikator zusetzt und die noch heifs gesättigte Lösung mit Salpetersäure bis zur eben eintretenden sauren Reaktion titriert, was man daran erkennt, dafs die Lösung Lachsfarbe annimmt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich platte, hexagonale Säulen aus von der Zusammensetzung $Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$.

1.2234 g Substanz verloren beim Erhitzen 0.4034 g H_2O = 32.97 % H_2O; berechnet 32.75 % H_2O.

Das saure Natriumpyrophosphat geht durch langsames Erhitzen, welches sich allmählich bis zur Rotglut steigert und rasches Erkalten durch Eintauchen des Platintiegels, in welchem man das Schmelzen vornimmt, in kaltes Wasser über in glasiges, amorphes Natriumhexametaphosphat und zwar quantitativ nach folgender Gleichung:

$$Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O = 2NaPO_3 + 7H_2O.$$

0.6038 g Substanz ergaben 0.6578 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.4191 g P_2O_5 = 69.41 % P_2O_5
0.5452 g Substanz ergaben 0.5892 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3754 g P_2O_5 = 68.85 % P_2O_5
0.5096 g Substanz ergaben 0.5488 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3496 g P_2O_5 = 68.61 % P_2O_5
0.4131 g Substanz ergaben 0.4444 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.2831 g P_2O_5 = 68.53 % P_2O_5
0.5468 g Substanz ergaben 0.5878 g $Mg_2P_2O_7$ = 0.3745 g P_2O_5 = 68.49 % P_2O_5.

[1] Wie langsam das Phosphorsalz beim Erhitzen seinen Ammoniakgehalt vollständig verliert, ist neuerdings durch v. KNORRE (*Z. anorg. Chem.* 24, 388 bis 390) nachgewiesen worden.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* 1892, 641.

P_2O_5 berechnet: 69.57 %
gefunden: 69.41
68.85
68.61
68.53
68.49

Die erste Analysenzahl rührt von einem Präparat her, welches eben dargestellt, sofort in Wasser gelöst und analysiert worden war, während die anderen Analysenzahlen von Präparaten herrühren, welche längere Zeit aufbewahrt waren; die zu gering gefundenen Werte von P_2O_5 lassen sich dadurch erklären, daſs das hexametaphosphorsaure Natrium sehr leicht Wasser aus der Luft anzieht und sich äuſserlich mit einer Schichte von Pyrophosphat umgiebt nach folgender Reaktionsgleichung:

$$Na_6(PO_3)_6 + 3H_2O = 3Na_2H_2P_2O_7.$$

Die wässerige Lösung des frisch dargestellten Präparates giebt mit Zinkacetat keinen Niederschlag, wenn man aber das Salz nur kurze Zeit an der Luft stehen läſst, und dann in kaltem Wasser löst, so erhält man mit Zinkacetat einen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Zink, welcher auf das Vorhandensein von Pyrophosphat in der wässerigen Lösung des Hexametaphosphats deutet, desgleichen liefert die Lösung des reinen hexametaphosphorsauren Natriums nach längerem Stehen auf Zusatz von Zinkacetat einen Niederschlag.

Die Leitfähigkeiten wurden gemessen von λ_{32} ab. Zu diesem Zwecke wurde das Äquivalentgewicht 0.3189 g von frisch dargestelltem hexametaphosphorsauren Natrium in 100 ccm Wasser von 15° gelöst und sofort mit dieser Lösung möglichst rasch hinter einander die Messungen gemacht bei der Temparatur von 25° wie sämtliche früheren Messungen.

v	λ_1	λ_2	λ_3	λ
32	31.2	31.2	31.3	31.2
64	33.9	34.4	34.1	34.1
128	36.7	37.0	37.7	37.1
256	41.9	41.1	40.8	41.2
512	46.2	48.2		47.2
1024	53.7	53.2	53.4	53.4

$$\varDelta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 53.4 - 31.2 = 22.2.$$

Tamman erhielt für die Leitfähigkeiten von $Na_6(PO_3)_6$ folgende Werte:

v	$\lambda \cdot 10^8\ t = 18.8$	v	$\lambda \cdot 10^7\ t = 18.8$
1.66	190	213.3	361
3.33	210	426.7	407
6.66	231	853.3	443
13.3	253	1707	483
26.7	272	3413	520
53.3	297	6827	559
106.7	328		

Diese Werte wurden mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten $\beta = 0.021$ auf 25° reduziert und durch $\lambda \cdot 10^7$ ausgedrückt, während sie früher durch $\lambda \cdot 10^8$ von TAMMAN ausgedrückt waren.

v	$\lambda \cdot 10^7\ t = 25°$	v	$\lambda \cdot 10^7\ t = 25°$
1.66	21.4	213.3	40.7
3.33	23.6	426.7	45.8
6.66	26.0	853.3	50.0
13.3	28.6	1707	54.5
26.7	30.6	3413	58.6
53.3	33.5	6827	63.0
106.7	37.0		

Durch Interpolation ergeben sich die Werte:

		von mir gefunden
$v = 32$	31.2	31.2
$v = 1024$	58.9	53.4

Die Leitfähigkeitswerte von hexametaphosphorsaurem Natrium sind bedeutend geringer als die entsprechenden Werte für das Natriumtrimetaphosphat:

λ_{32} für trimetaphosphorsaures Natrium = 89.4,
λ_{32} für hexametaphosphorsaures Natrium = 31.2;

es leitet daher Natriumhexametaphosphat den Strom viel schlechter als Natriumtrimetaphosphat.

Die von OSTWALD aus einer grossen Anzahl einbasischer anorganischer und organischer Sulfosäuren hergeleitete Regel: „Je zusammengesetzter das Anion ist, um so geringer ist auch seine Leitfähigkeit, d. h. die Geschwindigkeit seiner Bewegung“, diese Regel gilt auch für die Metaphosphorsäuren, wie die gefundenen Werte zeigen.

Man kann hier aus der Leitfähigkeit keinen Schlufs auf die Molekulargröfse des Salzes ziehen, weil hier ungewöhnlich früh eine Umsetzung eingetreten ist. Welcher Art diese Veränderung in dem Aufbau des Salzes ist, läfst sich ohne weiteres nicht bestimmen,

Über die Einwirkung von Mannit auf Wismutnitrat.

Von

L. Vanino und O. Hauser.

Verbindungen des Wismutoxydes mit Alkoholen und ähnlichen Körpern sind bisher noch nicht bekannt gewesen. Unsere Kenntnisse über das Verhalten derartiger Substanzen Wismutsalzen gegenüber sind sehr gering und beschränken sich fast ausschliefslich auf einige Bemerkungen betreffend die Löslichkeit einiger Wismutsalze in Alkoholen bezw. des Verhaltens dieser Lösungen. So führt die Litteratur Methylalkohol als Lösungsmittel für das Trichlorid des Wismuts, Glycerin[1] als Lösungsmittel für das Wismutnitrat auf. Jedoch ist in diesen Fällen niemals die Frage aufgeworfen worden, ob nicht mit der Auflösung eine chemische Veränderung verknüpft sei, obgleich eine solche z. B. zwischen Glycerin und Wismutnitrat sehr wahrscheinlich ist, da überschüssiges Natron oder Kali in dieser Lösung keine Fällung bewirkt. Überhaupt zeigen Alkohole und Phenole, ähnlich wie bei dem Aluminium, dem dreiwertigen Fisen und Chrom, die Neigung, die Fällbarkeit von Wismutsalzlösungen durch Alkali zu verhindern. Ganz analog ist das Subgallat des Wismuts und, wie wir fanden, auch das salicylsaure und kampfersaure Salz desselben alkalilöslich. Herzfeld und Schneider[2] fanden Wismutnitrat in konzentrierter *d*-Fruktoselösung leicht und ohne Zersetzung löslich. Diese Lösungen konnten mit Alkohol gefällt werden und lieferten dann weifse Pulver, die Verbindungen des Wismutoxyds mit *d*-Fruktose darstellten. Doch konnten Herzfeld und Schneider keine Substanzen einheitlicher Zusammensetzung erhalten.

---

[1] Siehe u. a. das Verhalten des Glycerins gegen Metalloxyde. Inaug.-Diss. (Hilger), Büllnheimer.

[2] Lippmann, Chemie der Zuckerarten.

So schien es von Interesse, die Einwirkung eines höheren Alkohols auf Wismutnitrat näher zu verfolgen. Als sehr geeignet zu diesem Zweck erwies sich der Mannit, der eine ziemlich bedeutende Reaktionsfähigkeit gegen Wismutnitrat besitzt.

Die hauptsächlichsten Resultate der nachstehenden Untersuchung sind folgende:

1. Wismutnitrat giebt, mit einer genügenden Menge Mannit zerrieben, klare, wässerige Lösungen, die mit beinahe unbeschränketen Mengen Wasser ohne jede Zersetzung vermischt werden können.

2. In diesen Lösungen spielen sich langsamverlaufende Reaktionen ab, die auf einen stufenweis fortschreitenden, völligen Ersatz der Salpetersäure durch Mannit hinzielen.

3. Mittel- und Endprodukte dieser Reaktion sind isolierbar, erstere mit noch einem Teil chemisch an Wismut gebundener Salpetersäure, letztere vollständig frei davon. Alle diese Körper sind in Natronlauge und in Kalilauge leicht löslich; einzelne davon auch in Wasser.

In reinem Zustand konnten die Verbindungen

1. $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_3H_2O$,
2. $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_4$

erhalten werden.

I. Über die Löslichkeit von Wismutnitrat in wässeriger Mannitlösung und über die Eigenschaften derartiger Lösungen.

Um zu Lösungen von Wismutnitrat in wässeriger Mannitlösung zu kommen, geht man am geeignetsten in folgender Weise vor. Man zerreibt krystallisiertes Wismutnitrat mit Mannit in dem Mengenverhältnis 2.6 : 1, d. h. so viel Mannit als dem Molekularverhältnis $1\,Bi(NO_3)_3 5\,H_2O : 1\,C_6H_{14}O_6$ entspricht. Nach kurzer Zeit wird die Masse klebrig und zerfliefst. Man übergiefst dann sofort mit Wasser (ca. 300 ccm auf 100 g Wismutnitrat) und bringt in einen Kolben. Nach kurzem Umschütteln erhält man so eine vollständig klare Lösung, die mit beliebigen Mengen Wasser ohne jede Trübung versetzt werden kann. Nach unseren Erfahrungen kann die relative angewandte Menge Mannit noch bedeutend verringert werden. Dann wächst jedoch die Zersetzbarkeit durch Wasser sehr rasch an. Bei dem Molekularverhältnis $2\,Bi(NO_3)_3 5\,H_2O : 1\,C_6H_{14}O_6$ erhält man noch klare wässerige Lösungen. Dieselben schneiden jedoch nach kurzem Stehen basisches Salz vollständig frei von Mannit ab. Mit zu-

nehmendem Gehalt an Mannit nehmen diese Lösungen an Beständigkeit gegen die Hydrolyse zu. Der Mannit verhält sich also hier ähnlich wie freie Säure.

Auch in anderer Hinsicht sind die Lösungen mit gröfserem relativen Gehalt an Mannit bedeutend beständiger. Beim Stehen fangen die Lösungen mit wenig Mannit nach wenigen Tagen schon bei gewöhnlicher Temperatur an, Stickstoff und nitrose Dämpfe zu entwickeln, und färben sich hierbei durch gelb, grün bis tiefbraun und selbst schwarz, ohne dafs jedoch eine Ausscheidung eintritt. Bei dem oben angeführten Verhältnis 1 Wismutnitrat zu 1 Mannit und den Lösungen mit noch gröfserem Gehalt an Mannit war das auch in einer sehr grofsen Anzahl von Versuchen und bei monatelangem Stehen nicht zu bemerken.

Diese Lösungen sind, wie weiter unten gezeigt werden wird, ein sehr gutes Ausgangsmaterial für die Darstellung von Wismutsalzen. Starke Mineralsäuren fällen aus ihnen sofort die betreffenden basischen Salze. Metallisches Zink, namentlich Zinkstaub, fällt aus der Lösung unter heftigster Reaktion metallisches Wismut; ebenso, wenn auch etwas schwächer, reagieren Zinn und Eisen. Kupfer dagegen löst sich langsam unter Gasentbindung, ohne dafs Wismut abgeschieden wird, darin auf. Es ist also das Wismut wenigstens teilweise an Mannit gebunden und Salpetersäure frei geworden. Diese Vermutung findet auch Bestätigung in dem Verhalten der Lösungen beim Abdampfen.

Dampft man in einer Schale auf dem Wasserbade ab, so reagiert die frei gewordene Salpetersäure mit einem Teil des Mannits, indem sich Stickstoff und Stickoxyd in grofser Menge entwickeln, ohne dafs sich jedoch die Flüssigkeit durch Ausscheidungen trübt. Erst nachdem die Lösung beinahe vollständig eingedampft ist, findet unter heftigster Reaktion vollständige Zersetzung statt, unter Abscheidung eines unlöslichen weifsen Pulvers. Auch langsames Verdampfen über konzentrierter Schwefelsäure führt nicht zu einem Krystallisationsprodukt. Nachdem die Flüssigkeit beinahe vollständig eingeengt war, zersetzte sich die gummiartig zäh gewordene und tiefbraun gefärbte Masse plötzlich unter starkem Aufschäumen vollständig. Wie bei dem vorhergehenden Versuch enthielt sie keine wasserlösliche Wismutverbindung mehr.

Es ist demnach kein Zweifel, dafs gleich zu Beginn der Mannit mit dem Wismutnitrat in Reaktion tritt und teilweise die Salpetersäure frei macht. Beim Stehen nun machen diese Lösungen be-

merkenswerte Veränderungen durch, die sich ihrer qualitativen Natur nach leicht verfolgen lassen. Die frische Lösung mit Kalium- oder Natriumhydroxydlösung versetzt scheidet, Wismutmetahydrat ab, das im Überschufs des Fällungsmittels nicht mehr löslich ist. Die überstehende alkalische Lösung giebt mit Schwefelammonium starke Wismutreaktion. Nach einwöchentlichem Stehen färbt sich die Lösung schwach gelblich; dann fällen Kali- und Natronlauge weifse Niederschläge, die im Überschufs des Fällungsmittels leicht löslich sind. Aus der frischen Lösung fällt Alkohol ungefähr $^2/_5$ des angewandten Mannits in den charakteristischen, verfilzenden, weifsen Nädelchen wismutfrei aus. Die überstehende Lösung enthält alles Wismut. Aus Lösungen, die längere Zeit gestanden haben, fällt Alkohol im allgemeinen keinen Mannit mehr, sondern weifse Niederschläge, die teilweifse in Wasser, ausnahmslos aber in Kali- und Natronlauge löslich sind und Wismut neben Mannit als wesentlichen Bestandteil enthalten.

Es wurde versucht, den Fortschritt der Reaktion durch Titrieren der freien Salpetersäure zu messen. Der Versuch scheiterte jedoch daran, dafs sich ein genauer Endpunkt nicht feststellen liefs. Es zeigte sich jedoch, dafs in allen Fällen mindestens $^2/_3$ der vorhandenen Salpetersäure mit $^1/_x$-normaler Kalilauge neutralisiert werden konnten, ehe mit Phenolphtaleïn deutliche Rotfärbung auftrat. Ungefähr gleichzeitig mit dem Auftreten der Rotfärbung bewirkte die Kalilauge auch die Ausscheidung unlöslicher Produkte.

Wie weiter unten gezeigt werden wird, gelingt es jedoch, aus Lösungen, die sehr lange gestanden haben, salpetersäurefreie Wismutmannitverbindungen abzuscheiden. Als Zwischenprodukte traten krystallisierte Körper auf, die neben Mannit und Wismut noch Salpetersäure als wesentlichen Bestandteil enthalten. Wie schon erwähnt, fällt aus einer Lösung, die nur kurze Zeit gestanden hat, Alkohol (ein doppeltes Volumen) zunächst einen Teil des Mannits unverändert wieder aus; fällt man dann die überstehende klare Lösung mit Äther, so erhält man Fällungen, die Mannit, Salpetersäure und Wismut enthalten. Dieselben sind in Wasser schwer löslich, lösen sich aber ausnahmslos schon in der Kälte leicht und jeden Rückstand in Kali- und Natronlauge. Aus dieser letzteren Eigenschaft geht hervor, dafs sie ihren Gehalt an Salpetersäure nicht etwa unverändertem Wismutnitrat verdanken. Die Salpetersäure kann durch Erhitzen mit Ferrochlorid und Salzsäure abgespalten werden. Sie ist also an das Wismut gebunden. Es ist jedoch nicht gelungen,

Versuchsbedingungen zu fixieren, die ein konstant zusammengesetztes Material ergeben hätten. Trotzdem mufs nach den Resultaten der Analyse angenommen werden, dafs es sich hier um Verbindungen der verschiedenen basischen Nitrate des Wismuts mit Mannit handelt. Es möge hier die Zusammensetzung eines nach dem obigen Verfahren dargestellten Produktes Platz finden. Dasselbe wurde mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Zum Vergleich sind rechts die Zahlen angeführt, die sich für eine Verbindung von der Formel $BiO(NO_3)C_6H_{14}O_6$ berechnen würden.

Gefunden:		$BiONO_3C_6H_{14}O_6$:
C = 14.4	14.2 %	C = 15.3 %
H = 2.8	2.7	H = 2.98
N = 3.06		N = 2.98
Bi = 25.1		Bi = 24.5

Noch bemerken möchten wir, dafs SMOLKA[1] s. Z. die Darstellung von salpetersaurem Mannitblei gelang, dem er die Formel gab:

$$\begin{array}{l} CH_2O-PbNO_3 \\ | \\ CHO\diagdown \\ |\qquad\quad >Pb \\ CHO\diagup \\ | \\ CHO\diagdown \\ |\qquad\quad >Pb \\ CHO\diagup \\ | \\ CH_2O-PbNO_3 \end{array}$$

II. Die salpetersäurefreien Verbindungen des Mannits mit Wismut.

Als eine Wismutnitratmannitlösung, die mehr als drei Monate gestanden hatte, mit dem Fünffachen ihres Volumens an Alkohol versetzt wurde, fiel sofort ein feiner weifser Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Alkohol gewaschen keine Salpetersäurereaktion mehr zeigte. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bestand er aus gelblich-weifsen krystallinischen Körnern. In viel kaltem Wasser löst sich dieser Körper mit geringer Trübung. Durch Kalilauge wird die Lösung klarer, die Trübung jedoch nicht ganz beseitigt. Bei dem Fällen mit Alkohol wird also eine geringe Menge Wismutmetahydrat mitgefällt. Durch Wiederauflösen in Wasser und erneutes Fällen läfst sich die Substanz nicht reinigen, da durch Wasser

[1] *Monatsh. f. Chem.* **6**, 198.

geringe Zersetzung stattfindet. Die Analyse läfst erkennen, dafs dem Produkt ein Körper von der Zusammensetzung $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_2$ zu Grunde liegt. Aus den obengenannten Gründen konnte derselbe nicht rein erhalten werden. Es erklärt sich so auch der zu grofse Wismutgehalt.

	Bi		C		H	
Berechnet:	50 3		17.3		3.4	
Gefunden:	51.3	51.2	16.2	15.6	3.2	3.0

Jedoch war in manchen Produkten der Kohlenstoffgehalt noch geringer und sank, bis zu 14%. Es scheint also unmöglich, auf diesem Weg wohlcharakterisierte Verbindungen des Wismutoxydes mit Mannit in dem Molekularverhältnis 1 : 1 darzustellen.

Die Substanz ist in Natronlauge, Kalilauge, jedoch nicht in Ammoniak und Barytwasser löslich. Erhitzt, verbrennt sie langsam unter teilweiser Reduktion zu Wismut.

Wismutoxyd-Mannithydrat, $Bi_2O_3.4C_6H_{14}O_6 + 3H_2O$.

Aus dem Filtrat von dem oben analysierten Körper schied sich nach eintägigem Stehen ein gut krystallisierter Körper ab; mit absolutem Alkohol gewaschen bildet derselbe ein rein weifses Pulver, das in Wasser sehr leicht und klar löslich ist. Die wässerige Lösung wird durch keinen, noch so grofsen Zusatz davon getrübt.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergiebt die Zusammensetzung $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_4 3H_2O$.

	Bi		C	H	H_2O	
Berechnet:	33.4		23.09	4.8	4.4	
Gefunden:	33.3	33.4	22.9	4.3	3.9	4.1

Der Wasserverlust tritt zwischen 120° und 130° ein. Beim Stehen an der Luft, z. B. schon auf der Wage, nimmt die Substanz rasch wieder an Gewicht zu. Es wurde deshalb eine gewogene Menge mehrere Tage über Wasser stehen gelassen. Sie hatte jedoch selbst nach einer Woche keine wesentliche Menge davon aufgenommen.

Man erhält diese Verbindung am einfachsten aus Lösungen, die auf ein Molekül Wismutnitrat zwei Moleküle Mannit enthalten. Fällt man derartige Lösungen, die hinreichend lange gestanden haben, mit dem 4—5 fachen Volumen an Alkohol, so erhält man sie als schön krystallisierten Niederschlag, der sich zu flockigen Massen zusammenballt.

Der Körper zeigt genau dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie der oben beschriebene.

	C	H	H_2O
Berechnet:	23.09	4.8	4.4
Gefunden:	23.4	4.98	4.1.

Aus Lösungen, die nicht hinreichend lange gestanden haben (ca. 3 Wochen), erhält man Niederschläge, die in Wasser nicht ganz klar löslich sind und allerdings zum gröfsten Teil aus dem beschriebenen Körper bestehen; sie sind jedoch von ihren salpetersäurehaltigen Verunreinigungen nur schwer zu trennen. Auch durch wiederholtes Auflösen und Wiederfällen bringt man die Salpetersäure-Reaktion nicht ganz zum Verschwinden.

In dieser Verbindung ist der süfse Geschmack des Mannits vollständig verloren gegangen. Auch die wässerige Lösung ist vollständig geschmacklos. Beim Aufbewahren erleidet er Zersetzung und zwar ohne besondere äufsere Einwirkung. Eine Probe hatte nach 3monatlichem Stehen im verschlossenen Gefäfs ihre Löslichkeit in Wasser und Alkalien vollständig verloren. Die wässerige Lösung wird durch geringe Mengen verdünnter Säuren unter Abscheidung der betreffenden basischen Salze gefällt.

Die elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung in Wasser ist äufserst gering, so dafs sie dem vollständig reinen Körper wahrscheinlich überhaupt nicht zukommt. Aus einer 1°/₀igen Lösung schlagen Ströme von 0.1—0.2 Ampère langsam ganz geringe Mengen Metall nieder, dem Wismutmetahydrat beigemengt ist. Der Niederschlag zeigt die charakteristische blaugraue Farbe derartiger Gemenge. Allmählich nimmt während des Prozesses die Stärke des Stromes zu, jedenfalls infolge teilweiser Oxydation des Mannits zu Ameisensäure bezw. Essigsäure,[1] womit auch das Ausfallen von Metahydrat seine Erklärung findet.

Aus den alkalischen Lösungen wird alles Wismut vollständig und rasch als reines Metall kathodisch niedergeschlagen.

Wismutoxydmannit, $Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_4$.

Dieser Körper entsteht aus dem vorstehend beschriebenen durch Erhitzen auf 130°. Er bildet ein feines, blafsgelbes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in Kalilauge und Natronlauge, nament-

[1] Ahrens, Handbuch der Elektrochemie.

lich beim Erwärmen, leicht löst. Wismutoxyd löst sich selbst in kochender alkalischer Monnitlösung nur sehr unvollkommen. Es liegt hier also nicht etwa blofs ein Gemisch von Wismutoxyd mit Mannit vor, wie es sich beim Erhitzen der wasserhaltigen Substanz etwa hätte bilden können, sondern eine wohlcharakterisierte chemische Verbindung.

$Bi_2O_3(C_6H_{14}O_6)_4$. Ber.: Bi = 34.94, Gef.: Bi = 34.8.

III. Über die Wismutnitratmannitlösungen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Wismutsalzen.

Die gröfste Schwierigkeit bei der Darstellung von Wismutsalzen durch doppelte Umsetzung bereitet im allgemeinen die Auffindung einer geeigneten Wismutlösung als Ausgangsmaterial. Einfache wässerige Lösungen, die äquivalente Mengen Wismut und Säure enthalten, sind bisher nicht bekannt. Wegen der grofsen hydrolytischen Reaktionsfähigkeit des Wassers gegen Wismutsalze sind wässerige Lösungen derselben nur bei einem bedeutenden Überschufs von Säure existenzfähig. Dieser Säureüberschufs verhindert dann bei der doppelten Umsetzung das Ausfallen des gewünschten Produktes oft ganz; jedenfalls aber beeinträchtigt er in den meisten Fällen die Ausbeute und auch Reinheit stark. In neuerer Zeit ist statt des Wassers vielfach Glycerin als Lösungsmittel empfohlen worden. In der That löst Glycerin ziemlich beträchtliche Mengen Wismutnitrat auf, jedoch erst beim Erhitzen. Allein ganz abgesehen davon, dafs schon ein ganz geringer Zusatz von Wasser aus dieser Lösung basisches Nitrat fällt und aus diesem Grunde die Gefahr vorliegt, es könne bei der Salzdarstellung das ausfallende Reaktionsprodukt dadurch verunreinigt sein, hat Glycerin als Lösungsmittel den Nachteil, beim Erhitzen stark reduzierend auf das Wismutnitrat einzuwirken. Nach unseren Versuchen geht diese Reduktion unter geeigneten Umständen bis zu metallischem Wismut; immer aber scheidet bei längerem Erhitzen die Wismutnitratglycerinlösung weifse Niederschläge ab, die den gröfsten Teil des vorhandenen Wismuts enthalten. Andere Lösungsmittel können für diesen Zweck praktisch nicht in Betracht kommen.

Von allen den oben angeführten Fehlern vollkommen frei ist die Lösung von Wismutnitrat in wässeriger Mannitlösung. In allen untersuchten Fällen reagierte die frisch dargestellte Wismutnitrat-

mannitlösung gegen Alkalisalze ganz als ob sie nur Wismutnitrat enthielte. Der anwesende Mannit störte die Reaktion in keiner Weise. Da diese Lösungen nur die dem Wismutgehalt äquivalente Menge Säure enthalten, so ist die Darstellung von Salzen durch doppelte Umsetzung sehr erleichtert. In manchen Fällen führt auch schon einfaches Fällen mit der betreffenden Säure zum Ziel. So fällt Oxalsäure das Wismutoxalat als weifses, schön krystallisiertes Pulver, ebenso Citronensäure das Citrat als weifses Krystallpulver. Mit Gallussäure fällt das Subgallat des Wismuts als gelbes amorphes Pulver, salpetersäurefrei und in Natronlauge mit schön roter Farbe löslich, aus.

$Bi(OH)_2C_6H_2(OH)_3CO.O$. Ber.: 56.66 Bi; Gef.: 56.1 Bi.

Mit Tanninlösung fällt ein amorphes braunes Pulver aus; Kaliumchromat und Kaliumdichromat ergeben die bekannten Doppelsalze in gelben Krystallpulvern. Kaliumjodid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen das Trijodid als tiefbraunes Pulver, das in überschüssigem Jodkalium und in Äther löslich ist. Aus sehr verdünnten Lösungen fällt es das ziegelrote Oxyjodid. Die Natriumsalze der Salicylsäure und der Kampfersäure fällen die betreffenden Wismutsalze als weifse Krystallpulver, die, frisch gefällt, in Kalilauge und Natronlauge leicht löslich sind. Boraxlösung fällt einen amorphen weifsen Niederschlag.

Chem. Laboratorium d. Akademie d. Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1901.

Über Doppelsalze des Wismutrhodanids mit Rhodankalium.

Von

L. VANINO und O. HAUSER.

Versetzt man eine Wismutlösung mit einem Rhodanalkali, so färbt sich dieselbe intensiv rotgelb und diese Lösung hat die Eigenschaft wie eine solche von Ferricyankalium, die Gefäfswände stark zu tingieren. Trotz dieser vielleicht auffallendsten aller Wismutreaktionen hat das Sulfocyanid des Wismuts bisher nur sehr geringe Bearbeitung erfahren. Die wenigen hierüber veröffentlichten Angaben beschränken sich auf das Salz $Bi(SCN)_3$, und eigentümlicher Weise sind nicht einmal diese Angaben in die weitere Litteratur übergegangen.

Die ersten Versuche über Verbindungen des Wismuts mit Sulfocyanwasserstoff rühren von MEITZENDORF her.[1] Durch Einwirkung wässeriger Rhodanwasserstoffsäure auf Wismutoxyd erhielt derselbe ein amorphes rotes Pulver, dem er auf Grund einer Wismut- und einer Schwefelbestimmung die Formel $Bi(SCN)_3$ zuerteilte. Aufserdem setzte seine Lösung von Wismutoxyd in Rhodanwasserstoffsäure beim Stehen gelbe Niederschläge ab, die er als basische Wismutsalze dieser Säure beschrieb. Als später ZIMMERMANN nach den Angaben MEITZENDORF's die Darstellung dieses Rhodanids versuchte erhielt er graue bis braune Substanzen an Stelle der roten MEITZENDORF's. BENDER[2] gelangte dann durch Einwirkung von viel Rhodanwasserstoffsäure bestimmter Konzentration (spez. Gew. 1.006) auf

[1] *Pogg. Ann.* **56**, 63.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 723.

Wismutmetahydrat zu Krystallen von $Bi(SCN)_3$ und konnte noch konstatieren, dafs die Darstellung nicht gelingt, wenn man Säure höherer Konzentration anwendet, dafs man in diesem Falle dagegen immer zu dem erwähnten amorphen roten Körper kommt, während nebenbei gröfsere oder geringere Mengen eines schwarzen Körpers, wahrscheinlich Wismutsulfid, entstehen.

Einige im Laufe der nachstehenden Untersuchung gemachten Beobachtungen werden dieses Verhalten erklärlich machen. Aufserdem wies Bender nach, dafs der rote Körper Meitzendorf's der Zusammensetzung eines Wismutrhodanids nicht entspricht.

Einige angestellte Versuche ergaben die Richtigkeit von Bender's Angaben. Es ist jedoch recht schwierig, nach seiner Methode zu guten Präparaten zu gelangen. Meist sind dieselben durch Zersetzungsprodukte vollständig verschmiert. Aufserdem ist die Ausbeute eine sehr geringe. Es erschien daher von Nutzen, in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Methode der Wismutsalzdarstellung in diesem Falle zu versuchen. Es ergab sich dabei, dafs man zu ausgezeichnet krystallisierenden Doppelsalzen des Wismutrhodanids mit Kaliumrhodanid gelangt, dafs es jedoch anscheinend nicht möglich ist, Krystallisationen ganz frei von Kalium zu erhalten.

1:3 Wismutrhodanid-Rhodankalium, $Bi(SCN)_3 3KSCN$.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes versetzt man eine frisch bereitete Lösung von Wismutnitrat in Mannitlösung mit der berechneten Menge Rhodankalium. Die gelbrote Lösung wird mit dem 5—6 fachen Volumen absoluten Alkohols versetzt und mehrere Stunden unter Kühlung stehen gelassen. Man filtriert dann die rote Lösung von dem ausgeschiedenen Mannit, Salpeter u. s. w. ab und läfst bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen. Den Rückstand nimmt man mit Alkohol auf und krystallisiert mehrmals daraus um. Man erhält so grofse schöne ziegelrote Krystalle, die nach der Analyse der Formel $Bi(SCN)_3 3KSCN$ entsprechen.

	Bi	S	C	N	K
Berechnet:	30.9	28.4	10.7	12.5	17.4 %
Gefunden:	30.3	28.8	10.6	12.3	17.2

Die Substanz ist kaum hygroskopisch und läfst sich unverändert aufbewahren. Sie ist leicht löslich in Alkohol. Durch Wasser

wird sie sofort zersetzt unter Abscheidung weifser oder gelblicher amorpher Pulver. Die alkoholische Lösung ist orangerot und färbt das Glas.

1:9 Wismutrhodanid-Rhodankalium, $Bi(SCN)_3 9KSCN$.

Dieses Doppelsalz entsteht immer, wenn Wismutsalzlösungen mit viel Rhodankalium versetzt werden. Zur Reindarstellung versetzt man eine frisch bereitete Wismutnitrat-Mannitlösung mit der berechneten Menge Rhodankalium und verfährt im übrigen wie oben. Man erhält so schön grofse tiefrote Krystalle, die einen grünlichen Flächenschimmer besitzen, etwa so wie Fuchsin. Dieselben ergeben mit Alkohol Lösungen vom prächtigsten tiefen orangerot. Die Analyse ergab die Formel $Bi(SCN)_3 9KSCN$.

	Bi		S	K
Berechnet:	16.6		30.58	27.87 %
Gefunden:	16.2	16.1	30.0	27.4

Die Substanz ist äufserst hygroskopisch und zerfliefst an der Luft fast momentan. Dadurch finden auch die durchgängig zu niederen Werte der Analyse ihre Erklärung. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich zu einer schmierigen roten Masse, die den bereits erwähnten amorphen roten Körper neben Schwefel und Wismutsulfid enthält. Eben diesen Körper setzen auch konzentrierte alkoholische Lösungen bei längerem Stehen ab; verdünnte Lösungen dagegen amorphe gelbe Niederschläge. Von beiden Arten wurden mehrere Analysen angefertigt. Der rote Körper zeigte sich als dem Wismutrhodanid ähnlich zusammengesetzt, jedoch davon hinreichend unterschieden. Die gelben Niederschläge variieren in ihrer Zusammensetzung bedeutend und regellos, sind aber ihres niedrigen Wismutgehaltes wegen wohl kaum basische Salze desselben.

Die Eigenschaften des roten Körpers machen seine unregelmäfsige Zusammensetzung erklärlich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht er rasch in schwarzes Sulfid über; dieselbe Umsetzung wird momentan und schon in der Kälte durch Alkalien bewirkt. Wismutrhodanid selbst wird durch Alkali in der gewöhnlichen Weise zersetzt. Der rote Körper stellt also wahrscheinlich eine Zwischenstufe der sehr leicht erfolgenden Zersetzung des Wismutsulfocyanids in Schwefelwismut dar. Die Einwirkung verdünnter Mineralsäuren

auf ihn erklärt auch, warum BENDER und ZIMMERMANN beim Erhitzen von Wismutoxyd mit stärkerer Rhodanwasserstoffsäure als der dem spezifischen Gewicht 1.006 entsprechenden immer mehr oder minder grofse Mengen Wismutsulfid erhielten.

Ähnlich wie Rhodankalium reagiert auch das Ammonsalz. Doch lassen sich die Doppelsalze desselben auf diesem Wege nicht rein erhalten, weil sie durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht von dem dabei gebildeten Ammonnitrat befreit werden können.

Chem. Laboratorium d. Akademie d. Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juli 1901.

Die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Metallsalzlösungen bei hohen Temperaturen und Drucken.

Von

JOHN T. NORTON jr.[1]

Die Anwendung von Natriumthiosulfat als Ersatz für Schwefelwasserstoff bei Fällungsreaktionen, speziell seine Verwendung bei der Fällung von Arsen, Antimon, Kupfer und Platin war von HIMLY[2] vor der Mitte des letzten Jahrhunderts vorgeschlagen worden. Dreizehn Jahre später wiesen VOHL[3] und SLATER[4] unabhängig von einander auf diese Verwendungsweise des Natriumthiosulfates hin; sie dehnten ihre Untersuchungen auf die Salze von Zinn, Quecksilber, Silber, Gold, Blei, Wismut und Cadmium aus. SLATER studierte aufserdem noch die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Chromsäure, Molybdate, Ferro- oder Ferriferrocyanide, Ferrirhodanid und Kaliumpermanganat. Im Anschlufs an diese Arbeiten schlug WESTMORELAND[5] vor, die Fällung von Kupfer, Arsen und Antimon durch Natriumthiosulfat in heifser schwefelsaurer Lösung zu bewirken, und auch nach dieser Methode die genannten Elemente von Zinn, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan zu trennen. Ganz neuerdings noch hat FAKTOR[6] die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Neutralsalze einiger der genannten Elemente studiert, wobei auch Rücksicht genommen wurde auf Abänderungen im Reaktionsverlauf, die durch Ammonchlorid und andere Salze hervorgerufen werden.

Nach den Arbeiten von HIMLY, VOHL und SLATER veröffentlichte CHANCEL[7] seine bekannte Methode zur Fällung des Aluminiums

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.
[2] *Lieb. Ann.* **43**, 150.
[3] *Lieb. Ann.* **96**, 237.
[4] *Chem. Gazette* 1855, 369.
[5] *Journ. Soc. Chem. Ind.* 5, 51.
[6] *Centrbl.* **1900**, II. 20. 67. 239. 594.
[7] *Compt. rend.* **46**, 987.

als Hydroxyd und zur Trennung desselben von Eisensalzen durch Kochen der passend verdünnten, eisen- und aluminiumhaltigen fast neutralen Lösung mit Thiosulfat. Auf eine Erweiterung des CHANCEL'schen Prinzipes zur Trennung von Eisen und Aluminium basierte dann STROMEYER[1] sein bekanntes Verfahren zur Trennung des Titans und Zirkons von Eisen. Diese letztere Methode scheint ziemlich zuverlässig zu sein; durch CHANCEL's Verfahren dagegen, welches sehr bereitwillig aufgenommen worden war, kann — wie WOLCOTT GIBBS[2] sehr bald nach dessen Veröffentlichung zeigte — eine vollständige Abscheidung des Aluminiums bei nicht allzusehr ausgedehnter Kochdauer nicht erreicht werden. Diese Resultate wurden später von ZIMMERMANN[3] bestätigt, der nachwies, dafs das Kochen 15 Stunden lang fortgesetzt werden mufs, wenn eine vollständige Abscheidung des Aluminiums erreicht werden soll.

Von GIBBS wurde auch gezeigt, dafs die Fällung des Aluminiums vollständig ist, wenn man das Aluminiumsalz mit Thiosulfat in zugeschmolzenen Röhren bei 120° unter Druck behandelt; ebenso werden Nickel, Kobalt und Eisen beim Erhitzen auf 120—140° C. im geschlossenen Rohr quantitativ als Sulfide gefüllt, während bei gewöhnlichem Druck nur eine teilweise Ausfällung erfolgt.

Bei einer qualitativen Wiederholung und Erweiterung der GIBBS'schen Versuche benutzte ich die bekannte Pfungströhre, um den notwendigen Druck zu erzielen. Bei den Versuchen wurde ein mit überschüssigem Thiosulfat und dem zu untersuchenden Salz gefülltes Reagenzrohr in die mit etwas Wasser beschickte Pfungströhre gebracht, sodann wurde der Deckel der letzteren aufgesetzt und fest auf eine Dichtung von Blei aufgeschraubt; hierauf wurde das Ganze eine Stunde lang in einem Paraffinbad auf 140—200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reagenzglas herausgenommen, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat durch geeignete Reagentien geprüft, um festzustellen, ob die Fällung vollständig war. In der folgenden Tabelle sind die Einzelheiten dieser Versuche zusammengestellt.

(S. Tabelle, S. 225.)

Eine Prüfung dieser Tabelle zeigt einige interessante Thatsachen. Es scheint, dafs die Salze von Nickel, Kobalt, Eisen, Zink,

[1] *Liebig's Ann.* **113**, 127.
[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **3**, 389.
[3] Inaug.-Diss. Berlin 1887.

Einwirkung von $Na_2S_2O_3$ auf Salze unter Druck.

Angew. Salz	Niederschläge	Grad der Fällung
	Sulfide.	
$NiSO_4$	$NiS + S$	Vollständig
$CoSO_4$	$CoS + S$	„
$FeCl_3$	$FeS + S$	„
$ZnSO_4$	$ZnS + S$	„
$PbO_2(C_2H_3O)_2$	$PbS + S$	„
$Hg(NO_3)_2$	$HgS + S$	„
$AgNO_3$	$Ag_2S + S$	„
$CuSO_4$	$CuS, (Cu_2S), + S$	„
$CdSO_4$	$CdS + S$	„
$KSbC_4H_4O_7$	$Sb_2S_3 + S$	„
$Bi(NO_3)_3$	$Bi_2S_3 + S$	„
	Hydroxyde.	
$NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$	$AlO_3H_3 + S$	„
$K_2Cr_2O_7$	$CrO_3H_3 + S$	„
K_2ZrF_6	$ZrO_4H_4 + S$	„
K_2TiF_6	$TiO_4H_4 + S$	„
$Th(NO_3)_4$	$ThO_4H_4 + S$	„
	Elemente.	
SeO_2	$Se + S$	„
TeO_2	$Te + S$	„
	Sulfide.	
$MnSO_4$	$MnS + S$	Teilweise
$AuCl_3$	$Au_2S + S$	„
$(NH_4)_2MoO_4$	MoS_3(?) + S, rote Flüssigkeit	„
	Hydroxyde.	
$BeCl_2$	BeO_2H_2	„
	Nicht bestimmt.	
$(NH_4)_2U_2O_7$	Schwarz	„
K_2PtCl_6	Grau, rotbraune Flüssigkeit	„
$CeCl_3$	Weifs, gelbe Flüssigkeit	„
$CaCl_2$	„ „ „	„
$SrCl_2$	„ „ „	„
$BaCl_2$	„ „ „	„
$MgSO_4$	—	Spur
NH_4VO_3	Braune Flüssigkeit	„
H_2KAsO_4	—	„

Blei, Quecksilber, Silber, Kupfer, Cadmium, Antimon und Wismut bei den während der Versuche herrschenden Bedingungen von Druck

und Temperatur durch Natriumthiosulfat vollständig als Sulfide gefällt werden. Beim Mangan findet nur teilweise Fällung statt und Arsen scheint aus einem Arsenat ohne Zusatz von Säure überhaupt nicht gefällt zu werden. Merkwürdigerweise wird Zinn aus einem Stannosalz nicht als Sulfid ausgefällt, sondern giebt einen schmutzigweifsen Niederschlag unbekannter Zusammensetzung. Die Salze von Aluminium, Chrom, Titan, Zirkon und Thorium werden vollständig als Hydroxyde gefällt, beim Beryllium dagegen ist die Fällung als Hydroxyd unvollständig. Salze von Selen und Tellur werden reduziert und die Elemente werden ausgefällt. Mit Barium, Strontium und Calcium wurden weifse Niederschläge in einer hellgelben Flüssigkeit erhalten; es wurde aber die Zusammensetzung von Niederschlag und Flüssigkeit nicht festgestellt. Mit Magnesium ergab sich keine Fällung. Die Salze von Molybdän, Vanadin und Uran ergaben dunkelgefärbte Flüssigkeiten. Aus Thalliumsalzen wurde eine weifse schwammige Masse erhalten, die durch Druck sehr stark zusammengeprefst werden konnte, ohne zu zerfallen. Salze von Gold und Platin ergaben schwache dunkle Niederschläge — wahrscheinlich von Sulfiden — die in dunkelgefärbten Flüssigkeiten suspendiert waren.

Der bei diesen Versuchen benutzte, oben beschriebene Apparat ist leicht zu handhaben und genügt vollständig für alle qualitativen Zwecke. Da aber durch die Einwirkung des Wassers auf das Reagenzglas und auf die Porzellanbekleidung der Pfungströhre fremde Stoffe in die Niederschläge hineingebracht werden können, so ist ein genaues quantitatives Studium der Reaktionen in diesem Apparat nicht möglich. Es wurde deswegen für die folgenden in derselben Richtung liegenden Versuche ein mit Manometer versehener Autoklav mit einem cylindrischen Innenraum von 12 cm Tiefe und 5 cm Durchmesser benutzt. Zur Aufnahme der zu prüfenden Lösungen diente ein Platincylinder mit losem Deckel von 4 cm Durchmesser und 10 cm Höhe. Mit dieser Vorrichtung wurden die folgenden Versuche ausgeführt, die sich auf die Elemente erstrecken, welche als Hydroxyde ausgefällt werden, nämlich auf Aluminium, Beryllium, Chrom. Zirkon und Titan.

Für jeden Versuch wurde eine gewogene Quantität des zu prüfenden Salzes in dem Platingefäfs in 50 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit einer bekannten Menge von Natriumthiosulfat versetzt. Das Gefäfs wurde sodann in den Autoklaven gesetzt und dieser mit einem Bunsenbrenner in der gewöhnlichen Weise erhitzt,

bis der Manometer den gewünschten Druck anzeigte. Nach dem Abkühlen des Apparates wurde das Platingefäſs herausgenommen und der gebildete Niederschlag durch ein aschefreies Filter abfiltriert, geglühlt und gewogen.

Versuche mit einem Aluminiumsalz.

Zunächst wurde eine Versuchsreihe nach dem Verfahren von CHANCEL ausgeführt, indem eine gewogene Menge von reinem Ammoniumalaun mit einem Überschuſs von Thiosulfat heftig 10 bis 30 Minuten gekocht wurden. Die Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Nr.	Angew. Menge Alaun, berechnet als Al_2O_3 in g	Angew. Menge $Na_2S_2O_3$ in g	Gef. Al_2O_3 in g	Fehler in g
1	0.0537	Groſser Überschuſs	0.0471	−0.0066
2	0.0537	„ „	0.0397	−0.0140
3	0.1083	„ „	0.0931	−0.0152
4	0.1137	5	0.0979	−0.0158
5	0.1139	5	0.1002	−0.0137

Diese Resultate bestätigen die Beobachtungen von GIBBS[1] und ZIMMERMANN[2]; sie zeigen deutlich, daſs durch Kochen von Lösungen eines Aluminiumsalzes mit Natriumthiosulfat bei mäſsiger Kochdauer eine vollständige Ausfällung des Aluminiums als Hydroxyd nicht erzielt werden kann.

Tabelle III giebt die Resultate einer Versuchsreihe, bei welcher Lösungen von Ammoniumaluminiumalaun mit wechselnden Mengen Thiosulfat einem Druck von 20 Atmosphären im Autoklaven ausgesetzt wurden. Gewöhnlich dauerte es 40 Minuten, um den Druck auf die gewünschte Höhe zu steigern; war diese erreicht, so lieſs man den Autoklaven langsam abkühlen. Die Dauer eines Versuches betrug durchweg zwei Stunden.

(S. Tabelle III, S. 228.)

Diese Tabelle zeigt, daſs Natriumthiosulfat das Aluminium vollständig aus seinen Lösungen als Hydroxyd ausfällt, wenn die Ein-

[1] l. c.
[2] l. c.

Tabelle III.

Als Alaun angew. Menge Al_2O_3 in g	Angew. Menge $Na_2S_2O_3$ in g	Gef. Al_2O_3 in g	Fehler in g
0.0565	5	0.0633	+0.0068
0.1132	10	0.1154	+0.0022
0.1153	5	0.1186	+0.0033
0.1128	3	0.1129	+0.0001
0.1126	3	0.1142	+0.0016
0.1128	2	0.1120	−0.0008
0.1136	2	0.1121	−0.0015
0.1128	2.5	0.1136	+0.0008
0.1124	2.5	0.1127	+0.0003
0.1134	2·25	0.1133	−0.0001

wirkung unter Druck erfolgt. Die bei einigen der Versuche auftretenden hohen Werte sind zum Teil wohl darauf zurückzuführen, daſs es schwierig ist, durch Erhitzen die groſsen, bei der Reaktion gebildeten Schwefelmengen zu entfernen, zum Teil werden sie wohl durch mechanische Einschlieſsung von Salzen in den Niederschlägen verursacht. Da nun die Mengen des frei abgeschiedenen Schwefels und der verunreinigenden Salze von der Menge des angewandten Thiosulfats abhängen, so sollte man den Zusatz dieses Fällungsmittels nach Möglichkeit beschränken; 2—3 g Thiosulfat sind hinreichend, um alles Aluminium aus einem Gramm Alaun zu fällen. Wenn man den Thiosulfatzusatz möglichst einschränkt, so stimmen die für das Aluminium gefundenen Werte ziemlich gut mit der Theorie überein.

Versuche mit Chromsalzen.

Bis zur Zeit, wo die vorliegende Untersuchung fertiggestellt wurde, scheint über die quantitative Fällung des Chroms als Hydroxyd durch Thiosulfat nicht gearbeitet worden zu sein. SLATER[1] und ROSE[2] erwähnen die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Chromsäure, Bichromate und neutrale Chromate, geben aber keine quantitativen Daten. Neuerdings hat jedoch F. FAKTOR[3] die Ein-

[1] l. c.
[2] Traité de Chimie Analytique I. 479.
[3] *Zeitschr. analyt. Chem.* 39 (1900), 345.

wirkung von Thiosulfat auf Chromverbindungen studiert. Er fand, dafs beim Kochen einer Lösung von Kaliumbichromat mit Natriumthiosulfat ein brauner Niederschlag — ein hydratisches Cr_2O_3, CrO_3 — abgeschieden wird, während die Flüssigkeit infolge der Bildung von normalem Chromat sich gelb färbt. Eine Lösung von Kaliumchromat bleibt beim Kochen mit Thiosulfat unverändert; ist aber Ammon- oder Magnesiumchlorid zugegen, so wird das Chrom schnell und vollständig in derselben Form wie bei Anwendung von Bichromat abgeschieden; bei andauerndem Kochen wird das ganze Chrom ausgefällt. Faktor fand auch, dafs eine Lösung von Chromchlorid durch fortgesetztes Kochen mit Thiosulfat vollständig zersetzt wird, wobei Chromihydroxyd und Schwefel ausfällt.

Bei den in Tabelle IV zusammengestellten Versuchen wurde eine gewogene Menge Kaliumbichromat in Wasser gelöst, mit einer bekannten Quantität Natriumthiosulfat versetzt und das Ganze im Autoklaven einem Druck von 20 Atmosphären unterworfen; nach dem Erkalten wurde der Niederschlag durch aschefreies Papier abfiltriert, geglüht und als Cr_2O_3 gewogen.

Tabelle IV.

Nr.	Cr_2O_3, angew. als $K_2Cr_2O_7$ in g	Angew. $Na_2S_2O_3$ in g	Gef. Cr_2O_3 in g	Fehler in g
1	0.1330	3	0.1341	+0.0011
2	0.1330	2.5	0.1326	−0.0004
3	0.1322	2.5	0.1318	+0.0004
4	0.1303	2	0.1303	−0.0000
5	0.1301	2	0.1310	+0.0009
6	0.1320	2	0.1322	+0.0002

Die Resultate dieser Versuche sind sehr zufriedenstellend; sie zeigen, dafs Chrom unter Druck durch Natriumthiosulfat schnell und vollständig als Hydroxyd ausgefällt wird. Es ist empfehlenswert, eine möglichst geringe Quantität Thiosulfat anzuwenden, um die Menge des im Niederschlag vorhandenen freien Schwefels nach Möglichkeit zu verringern.

Versuche mit Berylliumsalzen.

Bei den Versuchen, die sich auf das Beryllium bezogen, wurde eine Chloridlösung benutzt, die durch Auflösen einer bestimmten

Menge des Salzes zum Liter hergestellt war; ihr Gehalt wurde durch Fällen aliquoter Teile mit Ammoniak und Wägen des Niederschlages als Oxyd bestimmt. Zu den Versuchen wurden bestimmte Mengen aus einer Bürette abgemessen. Wenn eine Berylliumsalzlösung mit Natriumthiosulfat zusammen gekocht wird, so bleibt fast das gesamte Beryllium in Lösung. Es war zu erwarten, dafs unter Druck die ganze Menge des Berylliums ausgefällt werden würde; merkwürdigerweise aber wurde auch im Autoklaven bei 10—80 Atmosphären nur eine partielle Ausfällung des Hydroxyds erreicht.

Versuche mit Zirkonsalzen.

Um eine Zirkonsalzlösung von bekanntem Gehalt herzustellen, schien es am besten zu sein, das Kaliumzirkondoppelfluorid mit Schwefelsäure in Platin trocken zu dampfen, das zurückbleibende Zirkonsulfat in Wasser und hinreichend Schwefelsäure aufzulösen, dafs keine Fällung von basischem Salz stattfand, und dann die Lösung auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen. Die für die Versuche erforderlichen Mengen dieser Lösung wurden einer Bürette entnommen. Da jedoch die vorhandene grofse Menge freier Schwefelsäure rapide das Thiosulfat zersetzt hätte, so mufste die Lösung vor dem Zusatz des letzteren mit Ammonkarbonat beinahe neutralisiert werden. Der Gehalt der Zirkonsulfatlösung wurde durch Fällen mit Ammoniak und Wägen des Niederschlages als Oxyd bestimmt.

Bei Versuch 1 der Tabelle V wurde die Zirkonsulfatlösung mit Natriumthiosulfat einige Minuten gekocht, der Niederschlag wurde abfiltriert, geglüht und als Oxyd gewogen. Bei den Versuchen 2—5 wurden derartige Lösungen im Autoklaven Drucken von 20 Atmosphären ausgesetzt.

Tabelle V.

Nr.	Angew. ZrO_2 in g	Angew. $Na_2S_2O_3$ in g	Gef. ZrO_2 in g	Fehler in g
1	0.0658	3	0.0651	−0.0007
2	0.0658	3	0.0676	+0.0016
3	0.0666	2	0.0670	−0.0004
4	0.0641	2	0.0648	+0.0007
5	0.0641	2	0.0645	+0.0004

Diese Resultate zeigen deutlich, dafs Natriumthiosulfat Zirkon vollständig als Hydroxyd ausfällt, sowohl unter Anwendung von Druck als auch ohne dieses Hilfsmittel.

Versuche mit Titansalzen.

Eine Titansalzlösung wurde erhalten, indem das Kaliumtitanfluorid mit Schwefelsäure erhitzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in Wasser und Schwefelsäure gelöst wurde. Der Gehalt der Lösung wurde in der Weise festgestellt, dafs das Titanhydroxyd durch Ammoniak gefällt und zur Lösung sodann ein Überschufs von Säure hinzugesetzt wurde, wie GOOCH empfohlen hat.[1] Hierdurch wird vermieden, dafs das Gewicht des Titans zu hoch ausfällt, was sonst sehr leicht eintritt, wenn das Hydroxyd in Gegenwart von Alkalisalzen durch Ammoniak gefällt wird.

In der folgenden Tabelle sind die Versuche über die Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Titansulfat zusammengestellt. Versuch 1 wurde einfach so ausgeführt, dafs die genannten Substanzen miteinander gekocht wurden, worauf der Niederschlag abfiltriert und als Oxyd gewogen wurde. Bei Versuch 2 und 3 wurde das Reaktionsgemisch im Autoklaven einem Drucke von 20 Atmosphären ausgesetzt.

Tabelle VI.

Nr.	Angew. TiO_2 in g	Angew. $Na_2S_2O_3$ in g	Gef. TiO_2 in g	Fehler in g
1	0.0240	2	0.0237	−0.0003
2	0.0240	2	0.0240	0.0000
3	0.0240	2	0.0240	0.0000

Es ergiebt sich hieraus, dafs Titan durch Natriumthiosulfat mit oder ohne Anwendung von Druck vollständig gefällt werden kann.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist das folgende: Es wurde gezeigt, dafs durch Natriumthiosulfat bei höherer Temperatur und höherem Druck Aluminium, Chrom, Zirkon und Titan vollständig als Hydroxyde aus ihren Lösungen ausgefällt werden. Beryllium wird unter diesen Versuchsbedingungen nur zum Teil ge-

[1] *Amer. Chem. Journ.* 7, 285.

fällt. Aluminium und Chrom können durch Kochen allein innerhalb mäfsiger Zeitgrenzen nicht gefällt werden, dagegen gelingt auch unter diesen Verhältnissen die quantitative Fällung von Zirkon und Titan.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Professor GOOCH für seinen freundlichen Rat und seine Unterstützung meinen Dank aussprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1901.

Die quantitative Bestimmung des Cadmiums.

Von

Edmund H. Miller und Robert W. Page.[1]

Die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilte Untersuchung wurde veranlaſst durch die Schwierigkeiten, denen wir begegneten, als wir vor der Analyse einer Anzahl von Cadmiumferrocyanidfällungen verschiedene Versuche zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums anstellten. Verglichen wurden: die elektrolytische, die Karbonat- und die Phosphatmethode. Die Versuche wurden ausgeführt mit einer von Verunreinigungen freien Lösung von Cadmiumchlorid, welche nach sorgfältigem Durchmischen in einer Anzahl gut verschlossener Flaschen aufbewahrt wurde, um Verdunstung zu verhindern.

Die elektrolytische Bestimmungsmethode.

Wir benutzten das Cyanidverfahren[2] unter den folgenden Versuchsbedingungen: 30 ccm der Cadmiumchloridlösung wurden auf 150 ccm verdünnt und mit 1 g Kaliumcyanid versetzt, so daſs ein geringer Überschuſs des letzteren über die zur Wiederauflösung des zuerst gebildeten Cadmiumcyanids erforderliche Menge vorhanden war. Diese Lösung wurde mit 0.10—0.15 Amp. ca. 16 Stunden elektrolysiert. Die Kathode bestand aus einem Platincylinder von 90 qcm Oberfläche; die Anode bildete eine dicke Platinspirale. Bei allen Versuchen war die Abscheidung des Cadmiums vollständig; der Elektrolyt war farblos und das abgeschiedene Metall war glänzend und kohärent. Die Resultate der Analysen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] Riban, Analyse Chimique Quantitative par Elektrolyse (1899). Rimbach, *Zeitschr. analyt. Chem.* **37** (1898), 284.

Tabelle I.

Nr.	Angew. Menge der Lösung ccm	Zusatz von KCN g	Stromstärke: Ampère	Zeitdauer der Elektrolyse: Stunden	Vol. der Flüssigkeit ccm	Gefunden Cadmium g
1	30	1	0.15	16	160	0.2088
2	30	1	0.15	16	160	0.2088
3	30	1	0.15	16	160	0.2090
4	30	1	0.10—0.15	16	160	0.2089
5	30	1	0.10—0.15	16	160	0.2086
6	30	1	0.10—0.15	16	160	0.2088

Der Mittelwert für das gefundene Cadmium — zusammenfallend mit drei Einzelbestimmungen — betrug 0.2088 g.

Es zeigte sich, dafs ein grofser Überschufs von Kaliumcyanid vermieden werden mufs und ebenso die Gegenwart anderer Salze. Wenn man das Cadmium als Sulfid abscheidet und dieses in Salzsäure löst, so mufs man den Überschufs derselben durch Erhitzen vertreiben; man darf aber nicht mit Natriumkarbonat neutralisieren, weil das entstehende Natriumchlorid die elektrolytische Abscheidung stört. Bei Anwendung von 3 g Kaliumcyanid wurden — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen — Resultate erhalten, die zu niedrig und auch ungleichförmig waren.

Die Karbonatmethode.

Dieses Verfahren wurde lediglich zur Kontrolle der elektrolytischen Methode benutzt, bevor wir zur Bestimmung des Cadmiums als Phosphat schritten. Die Cadmiumchloridlösung wurde durch einen geringen Überschufs von Natriumkarbonat gefällt und gekocht. Der Niederschlag wurde solange ausgewaschen, bis bei der Prüfung mit Phenolphtaleïn Alkali nicht mehr nachweisbar war. Sodann wurde er getrocknet, vom Filter abgerieben, geglüht und als Cadmiumoxyd gewogen. Die Resultate — bezogen auf Cadmium — waren: 0.2098; 0.2106; 0.2087. Sie sind ziemlich zufriedenstellend, wenn man die Schwierigkeiten der Methode bedenkt, und bestätigen die Genauigkeit der elektrolytischen Bestimmung. Demnach wurde der Gehalt der benutzten Lösung zu 0.2088 g Cadmium für 30 ccm angenommen; diese Zahl wird im folgenden durchweg benutzt werden.

Die Phosphatmethode.

Drewson[1] ist, soweit bekannt, der einzige Forscher, der für das Ammoniumcadmiumphosphat einen Gehalt von $1^1/_4$ Mol. Krystallwasser angiebt. Es schien deswegen ratsam, vor der Untersuchung dieser Bestimmungsmethode zunächst diese Feststellung durch Versuche zu prüfen, um dann das Cadmium sowohl als Ammoniumdoppelphosphat wie auch als Pyrophosphat zur Wägung bringen zu können. Dementsprechend wurden acht Bestimmungen ausgeführt, aus deren Resultaten hervorgeht, dafs auch hier das Doppelsalz eine Molekel Wasser enthält, ebenso wie die Ammondoppelphosphate von Mangan und Kobalt.[2] Diese Versuche wurden folgendermafsen angestellt: Die Niederschläge, welche entweder durch Phosphorsalz oder durch Diammoniumphosphat erzeugt waren, wurden bei 100—103° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Wir fanden, dafs das Gewicht praktisch bis 110° C. konstant blieb, oberhalb dieser Temperatur aber sich schnell verminderte, so dafs es nicht ratsam erscheint, beim Trocknen höher als auf 105° C. zu erhitzen. Nachdem das Gewicht der Niederschläge bei 100—103° C. festgestellt war, glühten wir dieselben und brachten sie dann als Pyrophosphat zur Wägung: aus den beiden Gewichten wurde sodann das Molekulargewicht von $CdNH_4PO_4.xH_2O$ berechnet. Die Ergebnisse lagen alle zwischen 242.64 und 244.4, während sich für $CdNH_4PO_4.H_2O$ der Wert 243.85 berechnet; als Mittelwert wurde gefunden 243.79, entsprechend 1.016 Molekeln Wasser.

Die einzige Mitteilung über die quantitative Bestimmung des Cadmiums als Phosphat findet sich in einer neueren Abhandlung von Austin;[3] sie schliefst folgendermafsen: „Cadmium kann mit Genaugkeit als Pyrophosphat bestimmt werden, wenn man die Fällung der fast neutralen Cadmiumsalzlösung mit Phosphorsalz in Gegenwart passender Mengen von Ammonchlorid (10 g auf 100 ccm) vornimmt und die Flüssigkeit vor dem Filtrieren einige Stunden stehen läfst. Auf diese Weise wird das ganze Cadmium aus der Lösung als ein schön krystallnischer Niederschlag von Ammoniumcadmiumphosphat von der theoretischen Zusammensetzung abgeschieden. Die angegebenen Versuchsbedingungen müssen jedoch

---

[1] Gmelin-Kraut, Handbuch. 6. Aufl. III. S. 74.

[2] Dakin, *Zeitschr. analyt. Chem.*, Dezember 1900.

[3] *Amer. Journ. Sc.* (*Sill.*) 158 (1899), 214 und *Z. anorg. Chem.* 22 (1899), 207.

sorgfältig eingehalten werden; es darf weder freie Säure noch freies Ammoniak vorhanden sein und die Menge des Ammonchlorids darf nicht über die angegebene erforderliche Quantität hinausgehen."

Es wurde eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt unter möglichstem Anschlufs an die AUSTIN'sche Vorschrift: Die Resultate waren stets zu niedrig und bei der Prüfung des Filtrates mit Schwefelwasserstoff fiel immer ein schwerer Niederschlag von Cadmiumsulfid aus (vgl. die Tabelle II. S. 238).

In der von AUSTIN angegebenen Richtung wurden nun keine weiteren Versuche angestellt; es erschien mehr Erfolg zu versprechen, die von DAKIN für die Fällung von Zink als Ammondoppelphosphat angegebenen Versuchsbedingungen für die Bestimmung des Cadmiums umzugestalten. Die wichtigsten Unterschiede bestehen in der Anwendung von Ammonphosphat an Stelle von Phosphorsalz und in dem Fehlen von Ammonchlorid, dessen Gegenwart bei der Fällung von Zink oder Cadmium von AUSTIN für durchaus notwendig gehalten wurde.

Die folgende Versuchsreihe (Nr. 9—12 der Tabelle II) wurde genau unter den von DAKIN angegebenen Bedingungen ausgeführt. Die Cadmiumchloridlösung wurde auf 150 ccm verdünnt, mit 0.5 ccm Salzsäure versetzt und dann beinahe mit Ammoniak neutralisiert. Hierauf wurde sie auf dem Wasserbade erhitzt, mit 35 ccm (2.6 g) einer Ammonphosphatlösung versetzt und noch weitere 15 Minuten erhitzt. Die Phosphatlösung, die genau nach DAKINS Vorschrift hergestellt war, enthielt 80 % $(NH_4)_2HPO_4$ und 20 % $(NH_4)H_2PO_4$. Nach dem Erhitzen blieben die Niederschläge eine Nacht bis zum Filtrieren stehen; sie waren zuerst flockig, wurden dann beim Erwärmen z. T. krystallinisch und nach längerem Stehen bestanden sie völlig aus gröfseren blättchenförmigen Krystallen mit Perlglanz, die sich schnell absetzten und leicht auswaschen liefsen. Sie wurden im Goochtiegel über Asbest abgesaugt, zuerst mit einer 1 %igen Lösung des Fällungsmittels, sodann mit 60 %igem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und — zuerst mit kleiner Flamme — zu Pyrophospat verglüht und gewogen.

Da der von DAKIN benutzte Asbest etwas in Ammonphosphat löslich war, bestimmte er das Gewicht des Goochtiegels nach dem Wägen des Niederschlages, nachdem er den letzteren mit Salpetersäure herausgelöst hatte. In der Tabelle sind die durch direkte und durch Differenzwägung erhaltenen Resultate angegeben. Die letzteren, bei denen also der Niederschlag aus dem Tiegel heraus-

gelöst wurde — sind sämtlich zu hoch; die ersteren sind etwas zu niedrig. Hierdurch wurden wir veranlaſst, die Löslichkeit des Asbestes in Salpetersäure und in Ammonphosphatlösung zu prüfen; mit beiden Lösungsmitteln konnte immer ein Verlust konstatiert werden, auch dann, als der Asbest zuerst mit kochender Salpetersäure behandelt worden war und sodann zwei Wochen lang in Salpetersäure bezw. in einer starken Ammonphosphatlösung gestanden hatte. Durch dies Verhalten werden die bei Aufwendung des Asbestfilters auftretenden Verluste erklärt.

Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen die Niederschläge auf gewogenem Filter gesammelt wurden. Der Niederschlag eignet sich für dies Verfahren sehr gut, weil die Krystalle groſs und leicht auswaschbar sind und keinerlei Tendenz zum „Kriechen" oder Durchlaufen haben. Als Fällungsmittel benutzten wir eine reine Lösung von Diammoniumphosphat, die nach unserer Ansicht ihren Zweck besser erfüllt, als die von Dakin benutzte Mischung, weil das Monoammoniumphosphat mit Cadmium keinen Niederschlag giebt. Man erhält diese Lösung leicht, wenn man zu dem käuflichen Reagenz solange Ammoniak hinzufügt, bis sich mit Phenolphtaleïn eine schwache Rötung zeigt.

Die Versuchsbedingungen für die Fällung waren die folgenden: Zu der auf 150 ccm verdünnten und kaum salzsauren Lösung wurden 35 ccm (2.9 g) $(NH_4)_2HPO_4$ — also etwa das fünfzehnfache Gewicht des angewandten Cadmiums — hinzugefügt; die Mischung blieb über Nacht stehen. Bei den Versuchen Nr. 13 bis 16 (vgl. Tab. II) wurde das Fällungsmittel zu der heiſsen Lösung hinzugefügt und diese dann 15 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Dies Verfahren, durch welches ein schnellerer Übergang des Niederschlages in die krystallinische Form veranlaſst wird, ist jedoch nicht empfehlenswert, da die Gefahr vorhanden ist, daſs dabei durch Ammonikverlust die Zusammensetzung des Niederschlages geändert wird. Am zweckmäſsigsten führt man die Fällung in der Kälte aus (Nr. 17 bis 20) und läſs über Nacht stehen. Die bei den Versuchen 13 bis 20 erhaltenen Niederschläge wurden alle auf gewogenen Filtern (die mehrere Stunden bei 150° getrocknet waren) gesammelt, zuerst mit einer 1 %igen Lösung von Diammoniumphosphat und dann mit 60 %igem Alkohol ausgewaschen und nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 100—103° C. gewogen. Bei den Versuchen 15, 16, 18 und 20 wurde der Niederschlag wieder in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung wurde eingedampft und der Rück-

Tabelle II.

Nr.	Angew. Cd in g	Gefundenes $CdNH_4PO_4.H_2O$ in g	Gefundenes $CdNH_4PO_4.H_2O$ berechn. auf Cd in g	Fehler in g; bezogen auf Cd	Gefundenes $Cd_2P_2O_7$ in g	Gef. Cd; aus $Cd_2P_2O_7$ berechnet in g	Fehler (bezogen auf Cd) in g	Angew. Menge NH_4Cl	Bei der Behandlung mit H_2S gab das Filtrat	Bemerkungen
1	0.2088				0.3194	0.1800	−0.0288	15	schweren Niederschlag von CdS	AUSTIN's Versuchsbedingungen
2	0.2088				0.3392	0.1911	−0.0177	15	"	" "
3	0 2088				0.3391	0.1911	−0.0177	15	"	" "
4	0.2088				0.3373	0.1901	−0.0187	15	"	" "
5	0.2088				0.3403	0.1918	−0.0170	15	"	" "
6	0.2088				0.3425	0.1930	−0.0158	15	"	" "
7	0.2088	0.4295	0.1982	−0.0106				15	"	Modifik. der AUSTIN'schen Methode
8	0.2088	0.4328	0.1997	−0.0091				15	"	" " " "
9	0.2088				0.3764[1]	0.2121	+0.0033	1	Spur CdS	DAKIN's Versuchsbedingungen
					0.3698[2]	0.2084	−0.0004			
10	0.2088				0.3758	0.2117	+0.0029	1	Spur CdS	" "
					0.3692	0.2080	−0.0008			
11	0.2088				0.3747	0.2111	+0.0023	1	—	" "
					0.3692	0.2080	−0.0008			
12	0.2088				0.3725	0.2099	+0.0011	1	—	" "
					0.3693	0.2081	−0.0007			
13	0.2088	0.4510	0.2082	−0.0006				—	—	Gew. Filter; 1/2 Stunde erhitzt
14	0.2088	0.4525	0.2088	—				—	—	" " 1/2 " "
15	0.2088	0.4524	0.2088	—	0.3701	0.2086	−0.0002	—	—	" " 1/2 " "
16	0.2088	0.4531	0.2091	+0.0003	0.3696	0.2084	−0.0004	—	—	" " 1/2 " "
17	0.2088	0.4525	0.2088	—				—	—	" " kalt gefällt
18	0.2088	0.4532	0.2091	+0.0003	0.3722	0.2097	+0.0009	—	—	" " " "
19	0.2088	0.4524	0.2088	—				—	—	" " " "
20	0.2088	0.4530	0.2091	+0.0003	0.3712	0.2092	+0.0004	—	—	" " " "

[1] Nach dem Auflösen des Niederschlages mit Salpetersäure wurde der Tiegel zurückgewogen.

[2] Der Niederschlag wurde direkt auf Asbest im Goochtiegel gewogen.

stand wurde in einem Platintiegel zu $Cd_2P_2O_7$ verglüht. Die Wägung als $CdNH_4PO_4.H_2O$ ist jedoch vorzuziehen, weil sie weniger Zeit beansprucht und die Gefahr einer Reduktion und Verflüchtigung von Substanz vermieden wird.

Die Resultate aller dieser Versuche sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die folgende Versuchsreihe wurde ausgeführt, um den Einflufs von Ammoniumchlorid auf die Fällung des Cadmiums festzustellen, weil dieses Salz in wechselnden Mengen vorhanden sein kann. Die Versuchsbedingungen waren identisch mit denen der Versuche 17 bis 20 der vorstehenden Tabelle, nur enthielt jede Lösung 15 g Ammonchlorid. Die Resultate — bezogen auf Cadmium — waren: 0.2080 — 0.2082 — 0.2081 — 0.2083. Das Filtrat gab in allen Fällen bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff einen schwachen aber deutlichen Niederschlag von Cadmiumsulfid.

Hieraus geht hervor, dafs Ammonchlorid in der angegebenen Quantität in geringem Mafse lösend auf den Niederschlag einwirkt und deswegen bei grofser Ganauigkeit vermieden werden mufs.

Sodann wurde der Einflufs des Erhitzens auf den Niederschlag untersucht; die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle III.

Nr.	Angew. Cd g	Gewicht des bei 100—103° getrockneten Niederschlages g	Gew. d. gef. Cd (berechnet aus $CdNH_4PO_4.H_2O$) g	Fehler (bezogen auf Cd) g	Bemerkungen
1	0.2088	0.4427	0.2044	−0.0044	Eine Stunde erhitzt; sogleich filtriert
2	0.2088	0.4382	0.2025	−0.0063	
3	0.2088	0.3965	0.1830	−0.0258	Auf d. Wasserbad erhitzt; blieb stehen
4	0.2088	0.3715	0.1715	−0.0373	
5	0.2088	0.3430	0.1583	−0.0505	Schwach gekocht
6	0.2088	0.3429	0.1583	−0.0505	
7	0.2088	0.3306	0.1526	−0.0562	Gekocht.
8	0.2088	0.3346	0.1544	−0.0544	

Aus dieser Tabelle geht deutlich hervor, dafs es, wie bereits bemerkt, gefährlich ist, die Umwandlung des Niederschlages in die krystallinische Form durch Erhitzen zu beschleunigen. Bei den Versuchen 1 und 2 wurde der Niederschlag von $CdNH_4PO_4.H_2O$

eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis er völlig krystallinisch geworden war; dann wurde er sogleich filtriert. Im übrigen waren die Versuchsbedingungen so wie bei Nr. 13—20 aus Tabelle II, wo genaue Resultate erhalten worden waren. Durch das Erhitzen wurden die physikalischen Eigenschaften der Niederschläge verändert; die Krystalle waren kleiner, ein Teil des Niederschlages blieb entschieden pulverig. Bei den Versuchen 3 und 4 wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade höher erhitzt, bis der Niederschlag krystallinisch war; sodann blieb die Fällung vor dem Flitrieren eine Nacht lang stehen. Hierbei trat ein gröfserer Teil des Niederschlages pulverförmig auf. — Bei den Versuchen 5 und 6 wurde gelinde gekocht; der Niederschlag bestand dann hauptsächlich aus dichten pulverförmigen Partikeln, vermischt mit einer geringen Quantität der groben blättchenförmigen Krystalle, die den in der Kälte gebildeten Krystallen ähnelten. — Stark gekocht wurden die Flüssigkeiten bei den Versuchen 7 und 8 und hier war der Niederschlag völlig pulverig und durchaus unähnlich dem in der Kälte erzeugten Präzipitat.

Diese Änderung im Aussehen deuten im Verein mit den zu niedrigen Resultaten mit Sicherheit auf einen Wechsel in der Zusammensetzung des Niederschlages hin. Während des Kochens wird auch eine nicht unbeträchtliche Menge Ammoniak abgegeben. Der sich in der Kälte bildende grob krystallnische und der durch Kochen entstehende pulverförmige Niederschlag wurden mit den folgenden Ergebnissen analysiert.

	Theorie für $Cd(NH_4)PO_4.H_2O$	Gefunden für den krystallinischen Niederschlag	Gefunden für den pulverförmigen Niederschlag
NH_3	7.00	6.75	0.48
H_2O	11.09	10.83	1.47
P_2O_5	29.16	29.40	24.31
CdO	52.75	52.83	73.56
	100.00	99.81	99.82

Aus den Analysen geht hervor, dafs das Cadmiumammoniumphosphat beim Kochen Wasser und Ammoniak verliert und wahrscheinlich in normales Cadmiumorthophosphat übergeht, wenn man das Kochen hinreichend lange fortsetzt. Gleichzeitig bestätigen diese Analysen die Krystallwasserbestimmnng in dem krystallinischen Niederschlag.

Nach diesen Versuchen möchten wir die folgenden Punkte betonen:

1. Die elekrolytische Bestimmung des Cadmiums ist sehr genau und giebt zufriedenstellende Resultate, wenn man einen grofsen Überschufs an Kaliumcyanid vermeidet und wenn andere Salze nicht zugegen sind.

2. Die Karbonatmethode ist sehr mühsam und sehr wenig genau.

3. Cadmiumammoniumphosphat enthält ein Molekül Krystallwasser; es kann unzersetzt bei 100—103° C. getrocknet werden.

4. Die AUSTIN'sche Bestimmungsmethode für Cadmium ist wenig zufriedenstellend.

5. Asbestfilter sind zu vermeiden wegen ihrer teilweisen Löslichkeit in Ammonphosphat und in Salpetersäure.

6. Cadmium kann mit grofser Genauigkeit bestimmt werden durch Ausfällung in der Kälte in neutraler Lösung mit einem grofsen Überschufs von $(NH_4)_2HPO_4$; der Niederschlag mufs vor dem Filtrieren eine Nacht stehen. Er kann auf gewogenem Filter gesammelt und gewogen oder auch in Pyrophosphat übergeführt werden. Führt man die Fällung in siedender Lösung aus oder kocht man den Niederschlag, so ändert er seine Zusammensetzung und man erhält zu niedrige Resultate.

Diese Methode ist jedenfalls empfehlenswerter als die Karbonatfällung, und wenn sie auch nicht genauer ist als die elektrolytische Fällung, so hat sie doch vor letzterer den praktischen Vorzug, dafs sie keine besonderen teuren Apparate erfordert.

Laboratorium für quantitative Analyse, Columbia University, Juni 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1901.

Fluorvanadinverbindungen.

Von

P. Melikoff und P. Kasanezky.

Bei Erforschung der Natur einiger Doppelverbindungen leitete uns die Absicht, ihre Struktur unter Zugrundelegung der Valenz der Elemente klar zu legen. Zuerst verweilten wir bei den doppelten Fluorverbindungen als den am meisten zuverlässigen und stabilen.

Gegenwärtig beschränken wir uns auf die Mitteilung derjenigen Resultate, welche wir bei der Erforschung des Vanadindioxyfluorids mit Metallfluoriden erhalten haben.

Das Kaliumvanadindioxyfluorid.

Die Verbindung des Vanadindioxyfluorids mit dem Fluorkalium $VO_2Fl.2KFl$ kann verschieden aufgefafst werden und zwar: entweder als eine Verbindung von Fluorkalium mit Vanadindioxyfluorid, wie in der oben angeführten Formel ausgedrückt ist, oder wir können bei der Annahme des Vanadiums als eines fünfatomigen Elementes diese Verbindung als Kaliumsalz einer Fluorvanadinsäure von folgender Struktur betrachten:

$$\begin{matrix} K{-}O{-} \\ K{-}O{-} \end{matrix} V \begin{matrix} {-}Fl \\ {-}Fl \\ {-}Fl \end{matrix} .$$

Bei der ersten Formel nehmen wir im Molekül die Anwesenheit von Fluorkalium an, die zweite Formel ist der Ausdruck von Kaliumsalz einer dreibasischen Vanadinsäure, worin ein Atom Sauerstoff durch zwei Atome Fluor, das Hydroxyd aber durch ein drittes Fluoratom ersetzt wird. Um die Frage zu lösen, welche Struktur die gegebene Verbindung hat, wählten wir die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd, darauf rechnend, dafs, wenn die Verbindung der ersten Formel entspricht, Wasserstoffsuperoxyd eine Oxydation bewirken

wird, ohne das Verhältnis des Fluors zum Kalium zu verändern, oder aber, wenn das Wasserstoffsuperoxyd Fluor und Kalium abspaltet, in dem neugebildeten Produkte sich doch Fluor und Kalium in äquivalenten Mengen vorfinden werden. Wenn jedoch die Verbindung der zweiten Strukturformel entspricht, so wird bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds ein Ersatz des Fluors entweder durch ein Hydroxyl oder durch einen Rest von Wasserstoffsuperoxyd (H—O—O—) stattfinden und dann müssen wir als Endresultat pervanadinsaures Kalium erhalten, oder solche Fluor enthaltende Verbindungen, in denen das Verhältnis zwischen Fluor und Kalium verändert wird und das letztere das erste überwiegt. Unsere Untersuchungen haben, wie wir weiter unten zeigen werden, diese letztere Voraussetzung bestätigt. Als Ausgangspunkt hat uns die nach dem Verfahren E. PETERSENS[1] erhaltene Verbindung $VO_2Fl.2KFl$ gedient. Dieser Körper krystallisiert in schönen goldfarbigen Täfelchen. Von der Reinheit des Produktes haben wir uns durch Analyse überzeugt, welche für den Gehalt des Fluors 25.88 % ergab (berechnet 26.1 %). Das Fluor bestimmt nach dem Verfahren von CARNOT.[2] Auf ein Molekül dieser Verbindung lassen wir 2 Mol. 3 %igen Wasserstoffsuperoxyds einwirken. Bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds löst sich der Körper mit kirschroter Farbe.

Die Farbe wird am intensivsten, wenn die oben angeführte Menge von Wasserstoffsuperoxyd verwendet wird. Da bei Hinzufügen des Wasserstoffsuperoxyds in Folge der sich bildenden freien Fluorwasserstoffsäure die Lösung sauer wird, führten wir die Reaktion in einer Platinschale aus. Das Reaktionsprodukt wurde durch 3 bis 4 Volumen Alkohol niedergeschlagen, wobei sich nach einiger Zeit auf dem Boden des Gefäſses eine deutlich krystallinische Masse bildet. Der abfiltrierte Niederschlag mit Alkohol und Äther gewaschen, hatte die Farbe des Kaliumdichromats. Der Niederschlag löst sich leicht in Wasser, wobei die Lösung sauer reagiert. Die Lösung entwickelt beim Erwärmen Sauerstoff, schwache Schwefelsäure entwickelt Wasserstoffsuperoxyd. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daſs die Verbindung aus ungleichförmigen Krystallen besteht, unter welchen man trikline und rhombische Prysmen sieht. Die Analyse der Verbindung wurde in folgender Weise ausgeführt: Der aktive Sauerstoff wurde auf gasometrischem Wege bestimmt,

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] 40, 278.
[2] G. Arth. Procédés de dosage, 145.

Fluor nach dem Verfahren von Carnot; das Kalium als schwefelsaures Kalium und das Vanadium als Vanadinpentoxyd V_2O_5, wobei die Fluorverbindung vorläufig durch schwache Schwefelsäure zerstört und deren Überschuſs durch Abdampfen entfernt wurde. Das Vanadium wurde vom Kalium als Bleipyrovanadat getrennt.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes wurden 0.5385 g der Substanz angewandt, Sauerstoff wurde gefunden 36.63 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) = 0.0523809 g oder 9.73% Sauerstoff.

Zur Bestimmung des Fluors wurden angewandt 0.9218 g der Substanz; gefunden 0.1178 g oder 12.77% Fluor.

Kalium und Vanadium wurden in 1.5050 g der Substanz gefunden: 0.6637 g V_2O_5 = 0.3720 g oder 24.72% Vanadium; gefunden: 0.8574 g K_2SO_4 = 0.3844 g oder 25.54% von Kalium.

Die Resultate der Analyse:

O (aktiv)	Fl	V	K
9.73	12·77	24.77	25.54 %.

Die Verbindung wurde zum zweiten Mal aus dem frisch bereiteten ursprünglichen Salze dargestellt, wobei wir, wie die Analyse zeigt, ungefähr dieselben Resultate erhielten.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2800 g der Substanz angewandt; Sauerstoff gefunden: 19.17 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) = 0.0274131 g oder 9.8% Sauerstoff.

Zur Bestimmung des Fluors 0.7530 g der Substanz angewandt; gefunden: 0.09215 g oder 12.23% Fluor.

Zur Bestimmung des Kaliums und Vanadiums 0.8480 g der Substanz angewandt; gefunden: 0.3775 g V_2O_5 = 0.21157 g oder 24.95% Vanadium; erhalten: 0.48 g K_2SO_4 = 0.2152 g oder 25.4% Kalium.

Die Resultate der Analyse:

O (aktiv)	Fl	V	K
9.8	12.23	24.95	25.4 %

Auf Grund dieser Analysen ist ersichtlich, daſs das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes, des Fluors, Kaliums und Vanadiums zu einander folgendes ist:

O (aktiv)		Fl		K		V
4	:	4	:	4	:	3

Also die Resultate der Analyse zeigen, daſs das Verhältnis zwischen den Bestandteilen der ursprünglichen Verbindung $VO_2Fl.2KFl$

bedeutend gestört ist. Gleichzeitig bemerken wir, dafs das Fluor teilweise hinausgedrängt und durch den Sauerstoff des Hyperoyxds ersetzt ist, aber nichtsdestoweniger zeigt es sich, dafs die Mengen von Kalium und Fluor in der neugebildeten Verbindung in äquivalentem Verhältnis stehen. Auf Grund dieser Analysen möchte es scheinen, dafs unsere erste Voraussetzung von der Anwesenheit von Fluorkalium im Molekül der ursprünglichen Substanz sich bestätigt. Jedoch die weiteren Untersuchungen führten uns zu einer vollständig entgegengesetzten Ansicht. Wenn sich wirklich auch in der neugebildeten Substanz Fluor und Kalium in der Form von Fluorkalium finden, so mufs auch bei weiterer Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und weiterer Oxydation des Moleküls das Verhältnis des Fluors zum Kalium unverändert bleiben.

Bei Einwirkung von 4 Mol. des Wasserstoffsuperoxyds auf die vorhergehende Substanz bemerken wir, dafs sie sich im Wasserstoffsuperoxyd (3%-Lösung) auflöst und sich dabei eine Lösung von blafsroter Farbe bildet. Bei Hinzufügung von 3 bis 4 Volumen Alkohol bildet sich zuerst eine Emulsion, und dann beginnt sich eine krystallinische Masse abzusetzen, welche, nachdem sie abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde, Krystalle von blasser orangegelber Farbe zeigt. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dafs die Krystalle ungleichartig sind, aber vorherrschend als abgekürzte, rhombische, stark lichtberechende Prismen erscheinen. Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes wurden 0.2845 g der Substanz angewandt; Sauerstoff wurde gefunden: 33.32 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) = 0.0476476 g oder 16.74% Sauerstoff.

Zur Bestimmung des Fluors wurden 0.7050 g der Substanz angewandt, und gefunden: 0.03325 g oder 4.72% Fluor.

Zur Bestimmung des Kaliums und Vanadiums wurden 0.9465 g der Substanz angewandt, darin wurden 0.4275 g V_2O_5 = 0.24 g oder 24.3% Vanadium und 0.5555 g K_2SO_4 = 0.24902 g oder 26.3% Kalium gefunden.

Die Analyse dieser Substanz gab folgende Resultate:

O (aktiv)	Fl	K	V
16.74	4.72	26.3	24.4%

Aus dem Verhältnis des Kaliums zum Fluor, K : Fl = 4 : 1, ersehen wir, dafs das erstere das zweite bedeutend überwiegt und dafs sie sich nicht in einem äquivalenten Verhältnis zu einander befinden. Folglich hätte man erwarten müssen, dafs bei der Ein-

wirkung einer noch gröfseren Menge von Wasserstoffsuperoxyd die Differenz in dem Verhältnis des Fluors zum Kalium noch schärfer hervortreten müsse. Als Ausgangsubstanz diente uns die bei der Einwirkung von 2 Mol. Wasserstoffsuperoxyds gebildete Verbindung; nach der Einwirkung auf dieselbe von 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung in solcher Quantität, dafs 5 Mol. Wasserstoffsuperoxyds auf ein Molekül der Substanz entfielen, erhielten wir eine goldfarbige Lösung, aus welcher nach Zusatz von 3—4 Volumen Alkohol die neugebildete gelbe krystallinische Masse abgeschieden wurde. Mikroskopische Untersuchung zeigte, dafs die Krystalle gleichförmig sind und sich als abgekürzte rhombische Prismen von so starker Doppelbrechung erweisen, dafs sie ohne Gebrauch von konvergierender Linse die Hyperbelerscheinung geben. Die wässerige Lösung hat saure Reaktion und scheidet aus Jodkalium freies Jod ab. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bildet sich eine bedeutende Menge von Wasserstoffsuperoxyd, bei konzentrierter Schwefelsäure jedoch entwickelt sich stark osonierter Sauerstoff.

Bestimmung des aktiven Sauerstoffs: I. 0.4002 g der Substanz angewandt, gefunden: 44.6 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) = 0.063778 g oder 15.93% Sauerstoff; II. 0.2568 g der Substanz angewandt, gefunden: 29.97 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) = 0.0428571 g oder 16.68% Sauerstoff. Die Differenz im Gehalte des Sauerstoffes erklärt sich dadurch, dafs sich bei der Auflösung im Wasser Sauerstoff entwickelt. Beim ersten Versuche waren nicht alle Vorsichtsmafsregeln beobachtet, so dafs sich ein Teil des Sauerstoffes (vor der Vereinigung mit der Gasbürette) verloren wurde.

Zur Bestimmung des Fluors: I. angewandt: 0.8180 g der Substanz, gefunden: 0.02375 g oder 2.9% Fluor; II. angewandt: 0.5260 g der Substanz, gefunden: 0.0152 g oder 2.89% Fluor.

Zur Bestimmung des Kaliums und Vanadiums angewandt: 1.0105 g der Substanz, gefunden: 0.4480 g V_2O_5 = 0.25105 g oder 24.8% Vanadium und 0.6380 g K_2SO_4 = 0.286 g oder 28.3% Kalium.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

O (aktiv)	Fl	K	V
I. 15.93 und II. 16.68	I. 2.9 und II. 2.89	28.3	24.8%

Es zeigt sich also, dafs bei der stufenweisen Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die sogenannte Doppelverbindung Kaliumvanadindioxyfluorid sich das Verhältnis des Fluors zum Kalium allmählich ändert, wobei sich die Menge von Fluor nicht proportional mit der Menge des Kaliums verringert, weshalb

wir annehmen müssen, dafs drei Atome des Fluors im Molekül der Doppelverbindung unmittelbar mit Vanadium gebunden sind, und dafs sich aus der genannten Verbindung nach Ersatz von Fluor durch Wasserstoffsuperoxydreste unter anderen Produkten auch Pervanadate bilden. Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und dem Kaliumsalze der Fluorvanadinsäure kann in der Weise aufgefafst werden, dafs zwei Moleküle Wasserstoffsuperoxyd das Kaliumsalz der Fluorvanadinsäure in folgende Verbindungen verwandeln.

```
K—O—   —Fl         K—O—   —Fl
      V —Fl   →          V —O       +
K—O—   —Fl                  |
                   K—O—     —O

K—O—O—   —Fl
          —Fl      K—O—   —Fl
        V —O   +         V —O      + 2H2O.
           :                 |
          —O       H—O—     —O
```

M = 614.

Berechnet:		Erhalten:				
O (aktiv)	10.42 %	O (aktiv)	9.73	und	9.8 %
Fl	12.37 „	Fl	12.77	„	12.23 „
K	25.4 „	K	25.54	„	25.4 „
V	24.91 „	V	24.72	„	24.95 „

Die Ungleichförmigkeit der Krystalle dieses Produktes kann dadurch erklärt werden, dafs sich im gegebenen Falle ein Gemisch einiger Verbindungen bildet; der letzten Verbindung geben wir die Formel eines sauren Salzes von Fluorvanadinsäure, weil die Reaktion von einer Bildung freier Fluorwasserstoffsäure begleitet wird und die Substanz selbst sauer reagiert.

Bei der Annahme einer solchen Struktur für die Reaktionsprodukte ist es natürlich, dafs wir bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds nicht nur eine Oxydation der Base und die Verwandlung des ganzen Systems in eine Superoxydform erwarten müssen, sondern auch eine weitere Abspaltung des Fluors und eine Verwandlung des Systems entweder in ein Kaliumsalz zweibasischer Pervanadinsäure (pyro) oder in Kaliumsalz einbasischer Pervanadinsäure. Eine derartige Verwandlung macht sich schon bei Einwirkung von 4 Molekülen des Wasserstoffsuperoxyds auf das vorhergehende Produkt bemerkbar; bei der Einwirkung von 5 Molekülen von Wasserstoffsuperoxyd erhalten wir jedoch eine gleichförmig krystallinische Substanz, deren empirische Zusammensetzung wir durch die Formel $HK_9V_6Fl_2O_{32} + 4H_2O$ oder $HK_9V_6Fl_2O_{31}$ +

$3H_2O$ ausgedrückt haben. Das Verhältnis der in diese Verbindung eingetretenen Elemente und des aktiven Sauerstoffes drückt sich so aus:

O (aktiv)		Fl		K		V
18	:	2	:	9	:	6

In dieser Substanz verringert sich das Verhältnis des Fluors und Kaliums noch mehr. Für diese Verbindung lassen sich folgende Strukturformeln aufstellen:

$$\text{I. } 2\begin{matrix}K{-}O{-}O{-}\\K{-}O{-}O{-}\end{matrix}V\begin{matrix}{-}Fl\\{-}O\\{-}O\end{matrix}\;.\;\begin{matrix}K{-}O{-}O{-}\\K{-}O{-}O{-}\end{matrix}V\begin{matrix}{-}O\\|\\{-}O\end{matrix}\begin{matrix}\\|\\O\\|\\\end{matrix}\begin{matrix}K{-}O{-}O{-}\\H{-}O{-}\end{matrix}V\begin{matrix}{-}O\\|\\{-}O\end{matrix}\;.$$

$$2K{-}O{-}V\begin{matrix}{-}O\\=O\,|\\{-}O\end{matrix} + 4H_2O.$$

M = 1280.

Berechnet:		Erhalten:			
O (aktiv)	16.25 %	O (aktiv)	15.93	und	16.68 %
Fl	2.88 „	Fl	2.9	„	1.89 „
K	27.42 „	K	28.3		
V	23.9 „	V	24.8		

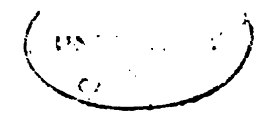
$$\text{II. } 2\begin{matrix}K{-}O{-}O{-}\\K{-}O{-}O{-}\end{matrix}V\begin{matrix}{-}Fl\\{-}O\\{-}O\end{matrix}\;.\;\begin{matrix}K{-}O{-}O{-}\\K{-}O{-}O{-}\end{matrix}V\begin{matrix}{-}O{-}H\\{-}O\\{-}O\end{matrix}\;.\;3K{-}O{-}V\begin{matrix}{-}O\\=O\,|\\{-}O\end{matrix} + 3H_2O.$$

M = 1246.

Berechnet:		Erhalten:			
O (aktiv)	16.69 %	O (aktiv)	15.93	und	16.68 %
Fl	3.05 „	Fl	2.9	„	2.89 „
K	28.17 „	K	28.3		
V	24.56 „	V	24.8		

Beim Vergleich dieser Formeln mit der vorhergehenden kann man sehen, wie der Ersatz des Fluors durch Sauerstoff und Hydroxyl sowie Oxydation des letzteren vor sich geht. Die Anwesenheit von Superoxydbasen in dem Moleküle wird dadurch bestätigt, dafs wir bei Zersetzung dieses Salzes durch Schwefelsäure eine bedeutende Quantität von Wasserstoffsuperoxyd erhielten.

Bei der weiteren Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd (noch 6 Moleküle) erhielten wir eine krastallinische Masse, welche unter



dem Mikroskop die Anwesenheit von den für die vorhergehende Substanz charakteristischen Krystallen zeigte, und aufserdem noch ein feinkrystallinisches Gemisch erhielt, dessen Form festzustellen nicht möglich war.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes 0.2660 g der Substanz angewandt, gefunden: 29.5 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) = 0.042185 g oder 15.86 % Sauerstoff. Zur Bestimmung des Fluors 0.7703 g der Substanz angewandt, gefunden: 0.01558 g oder 2.02 % Fluor.

Zur Bestimmung des Kaliums und Vanadiums 0.8700 g der Substanz angewandt, gefunden: 0.3725 g V_2O_5 = 0.2087 g oder 24 % Vanadium, und 0.55 g K_2SO_4 = 0.24655 g oder 29.34 % Kalium.

Die Analyse der Substanz ergab folgende Resultate:

O (aktiv)	Fl	K	V
15.86	2.02	28.34	24 %

Auf Grund dieser Analyse ist ersichtlich, dafs der Gehalt des Fluors sich verringert hatte, ohne dafs er ganz verdrängt worden wäre. Das Verhältnis des Kaliums zu Fluor war K : Fl = 6.6 : 1 anstatt des früheren K : Fl = 4.5 : 1.

Wir erachten es für notwendig zu bemerken, dafs auf den Gang der Reaktion die Reinheit der Produkte, besonders des Wasserstoffsuperoxyds, auch dessen Konzentration und ebenso die Zusammensetzung des ursprünglichen Stoffes von grofsem Einflufs sind. Wir verwandten zu unseren Zwecken entweder ganz reines Wasserstoffsuperoxyd oder eine Lösung, die nur Spuren von Schwefelsäure enthielt. Bei Veränderung dieser Bedingungen erhält man jedoch, wenngleich der Verlauf der Reaktion in derselben Richtung vor sich geht und in den Endprodukten das Kalium immer das Fluor überwiegt, ein anderes Verhältnis zwischen den Produkten der Reaktion, d. h. das Kaliumsalz der einbasischen Pervanadinsäure ($KOVO_3$) bildet sich in gröfserer oder geringerer Quantität je nach der Konzentration und Reinheit des Wasserstoffsuperoxyds und von der Zusammensetzung der ursprünglichen Doppelverbindung.

Das Ammoniumvanadindioxyfluorid.

Das Ammoniumvanadindioxyfluorid hat auf Grund der empirischen Zusammensetzung folgende Formel: $VO_2Fl . 3NH_4Fl$.

Diese Formel erscheint komplizierter, als die des entsprechenden Kaliumsalzes. Wenn man aber in Betracht zieht, dafs die Dampf-

dichte von Fluorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur doppelt so grofs ist, als die normale, und dafs sie nur bei einer Temperatur von ungefähr 88° eine normale Gröfse hat, wie es die Untersuchungen MALLET's zeigen, ebenso wie diejenigen THORPE's und HAMBLY's[1] so ist anzunehmen, dafs Fluor in den bimolekularen Verbindungen oft die Rolle eines zweiatomigen Elementes spielt. Deshalb kann man voraussetzen, dafs das Ammoniumsalz nach dem Typus des Kaliumsalzes gebildet wird, namentlich folgende Struktur besitzt:

$$\begin{matrix} NH_4{-}O{-} \\ NH_4{-}O{-} \end{matrix} V \begin{matrix} {-}Fl{-}Fl{-}NH_4 \\ {-}Fl \\ {-}Fl \end{matrix}.$$

Wenn man eine solche Strukturformel annimmt, so müssen bei Einwirkung zweier Moleküle Wassersuperoxyds Produkte ähnlich denjenigen erhalten werden, welche wir bei der Einwirkung von 2 Molekülen Wasserstoffsuperoxyd auf das Kaliumsalz erhalten haben. Die Anwesenheit der Seitenkette ($FlNH_4$) hätte keinerlei Einflufs auf die Reaktionsprodukte.

Das Ammoniumvanadindioxyfluorid wurde nach dem Verfahren E. PETERSEN's[2] hergestellt.

Auf diese Substanz liefsen wir 2 Moleküle 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung einwirken. Beim Hinzufügen des Wasserstoffsuperoxyds beginnt das Salz sich aufzulösen und die Lösung nimmt eine kirschrote Farbe an, wobei sich eine Bildung von freier Fluorwasserstoffsäure bemerkbar macht. Aus dieser Lösung schieden wir durch Alkohol den Niederschlag aus, welcher sich nach Filtration und Durchwaschen mit Alkohol und Äther als eine krystallinische Masse von der Farbe des Kaliumdichromats darstellt. Unter dem Mikroskop erweisen sich die Krystalle als Prismen rhombischen und monoklinen Systems. Dieses Salz bildet bei der Einwirkung von schwacher Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd, löst sich leicht in Wasser, wobei die Lösung sauer reagiert. Bei Erwärmung entwickelt sich aus der Lösung Sauerstoff.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes und des Fluors wurden wie vorher ausgeführt, d. h. es wurde der Sauerstoff auf gasometrischem Wege, und Fluor nach dem Verfahren von CARNOT bestimmt.

---

[1] HENRY MOISSAN, Das Fluor und seine Verbindungen, S. 285.
[2] l. c., S. 194.

Der Ammoniak wurde auf gewöhnlichem Wege bestimmt.

Das Vanadium wurde wieder als Vanadinpentoxyd V_2O_5 bestimmt, welches wir durch Glühen des Ammoniumsalzes mit Schwefelsäure erhielten.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes wurden angewandt: I. 0.3187 g der Substanz, gefunden: 25.9 ccm (zu 0^0 und 760 mm reduziert) = 0.037037 g oder 11.62 $^0/_0$ Sauerstoff; II. angewandt: 0.2728 g der Substanz, gefunden: 22.56 ccm (zu $0\,^0/_0$ und 760 mm reduziert) = 0.0322608 g oder 11.82 $^0/_0$ Sauerstoff. Zur Bestimmung des Fluors angewandt: I. 0.9485 g der Substanz, gefunden: 0.1330 g oder 14.02 $^0/_0$ g Fluor; II. angewandt: 0.5425 g der Substanz, gefunden: 0.07809 g oder 14.4 $^0/_0$ Fluor.

Zur Bestimmung des Ammoniaks angewandt: I. 0.4180 g der Substanz, gefunden: 0.0544 g oder 13.01 $^0/_0$ Ammoniak; II. angewandt: 0.4030 g der Substanz, gefunden: 0.05185 g oder 12.85 $^0/_0$ Ammoniak.

Zur Bestimmung des Vanadiums angewandt: I. 0.3440 g der Substanz, gefunden: 0.175 g V_2O_5 = 0.09808 g oder 28.5 $^0/_0$ Vanadium; II. angewandt: 0.6640 g der Substanz; gefunden: 0.3365 g V_2O_5 oder 28.4 $^0/_0$ Vanadium. Die Analyse des Salzes gab folgende Resultate:

	O (aktiv)	Fl	NH_3	V
I.	11.62	14.02	13.01	28.5 $^0/_0$
II.	11.82	14.4	12.85	28.4

Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes, des Fluors, des Ammoniaks und des Vanadiums zu einander drückt sich so aus:

O (aktiv)		Fl		NH_3		V
4	:	4	:	4	:	3

Also erhalten wir unter gleichen Bedingungen aus Kaliumsalzen und Ammoniumsalzen eine Substanz gleicher Zusammensetzung. Und so bestätigt sich die von uns in der Struktur des Ammoniumsalzes angenommene Anwesenheit von Fluorammonium, als einer Seitenkette.

Folglich können wir dem erhaltenen Salzgemenge auch in diesem Falle dieselbe Strukturformel geben:

$$\begin{array}{l}NH_4-O-\\NH_4-O-\end{array} V \begin{array}{l}-Fl-Fl-NH_4\\-Fl\\-Fl\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}NH_4-O-\\NH_4-O-\end{array} V \begin{array}{l}-Fl\\-O\\\;\mid\\-O\end{array} +$$

$$NH_4-O-V \begin{array}{l}-Fl\\-Fl\\-O\\\;\mid\\-O\end{array} + \begin{array}{l}NH_4-O-O-\\H-O-\end{array} V \begin{array}{l}-Fl\\-O\\\;\mid\\-O\end{array} + 2H_2O.$$

$$M = 530.$$

Berechnet:		Erhalten:				
O (aktiv)	12 %	O (aktiv)	11.62	und	11.82 %	
Fl	14.34 %	Fl	14.02	„	14.4	„
NH_3	12.83 „	NH_3	13.01	„	12.85	„
V	28.86 „	V	28.5	„	28.4	„

Bei Veränderung der Reaktionsbedingungen bilden sich ähnliche Produkte, aber nur annähernd von der gleichen Zusammensetzung: das Verhältnis der Elemente ändert sich in engen Grenzen. Bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds bemerkt man Erscheinungen, welche wir schon beim Kaliumsalze boobachtet haben. Das Verhältnis des Ammoniums zum Fluor ändert sich beständig und die Menge des Ammoniums beginnt gegenüber der Menge des Fluors vorzuherrschen. Bei Einwirkung von noch 4 Molekülen Wasserstoffsuperoxyd auf das oben angeführte Salz bemerkten wir, daſs die Lösung heller wird und eine blaſsrote Farbe annimmt. Beim Niederschlagen durch Alkohol scheidet sich eine orangenfarbige krystallinische Masse aus. Diese Substanz ist in Wasser löslich. Bei Erwärmung der Lösung entwickelt sich Sauerstoff; verdünnte Schwefelsäure bildet Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes angewandt 0.3280 g der Substanz; gefunden: 36.59 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) = 0.052323 g oder 15.95 % Sauerstoff.

Zur Bestimmung des Fluors angewandt 0.6875 g der Substanz, gefunden: 0.0285 g oder 4.15 % Fluor.

Zur Bestimmung des Ammoniaks angewandt 0.5142 g der Substanz, gefunden: 0.07225 g oder 14.05 % Ammoniak.

Zur Bestimmung des Vanadiums angewandt 0.5180 g der Substanz, gefunden: 0.2625 g V_2O_5 = 0.1471 g oder 28.4 % Vanadium.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

O (aktiv)	Fl	NH_3	V
15.95	4.15	14.05	28.4 %

Aus den Daten der Analyse ist ersichtlich, das daſs Verhältnis des Ammoniaks und des Fluors zu einander sich geändert hat; in der vorhergehenden Substanz war das Verhältnis zwischen Fluor und Ammoniak $Fl : NH_3 = 4 : 4$, bei diesem ist es ungefähr $Fl : NH_3 = 1 : 4$.

Bei den mikroskopischen Untersuchungen bemerkten wir, daſs die Substanz nicht homogen ist, obgleich unter den Krystallen rhombische Plättchen vorherrschen.

Die bei der Einwirkung von 2 Molekülen Wasserstoffsuperoxyd

erhaltene Substanz bearbeiteten wir zuerst mit 6 Molekülen Wasserstoffsuperoxyds und dann das durch Alkohol niedergeschlagene Produkt wieder mit 5 Molekülen; dabei erhielten wir eine gelbe krystallinische Substanz, die bei mikroskopischer Untersuchung sich als homogen, aus rhombischen Tafeln bestehend, erwies. Diese Verbindung löst sich leicht in Wasser. Bei der Auflösung entwickelt sich Sauerstoff; aus der Jodkaliumlösung scheidet sie freies Jod ab; verdünnte Schwefelsäure bildet reichlich Wasserstoffsuperoxyd, mit konzentrierter Schwefelsäure aber bildet sich stark azonisierter Sauerstoff.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes angewandt: 0.3455 g der Substanz, gefunden: 45 ccm (zu 0° und 760 mm reduziert) = 0.06435 g oder 18.62 % Sauerstoff.

Zur Bestimmung des Fluors angewandt: 0.6870 g der Substanz, gefunden: 0.0171 g oder 2.49 % Fluor.

Zur Bestimmung des Ammoniaks angewandt: I. 0.1550 g der Substanz, gefunden 0.0187 g oder 12.07 % Ammoniak; II. angewandt: 0.4265 g der Substanz, gefunden: 0.05134 g oder 12.04 % Ammoniak.

Zur Bestimmung des Vanadiums angewandt: 0.3545 g der Substanz, gefunden: 0.1790 g V_2O_5 = 0.10032 g oder 28.3 % Vanadium.

Bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffes entwich ein Teil davon, ungeachtet aller Vorsicht, bevor wir das Reaktionsgefäfs mit Gasbürette vereinigen konnten.

Die Analyse gab folgende Resultate:

O (aktiv)	Fl	NH_3	V
18.62	2.49	12.07 und 12.04	28.3 %

Das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes, des Fluors, des Vanadiums und Ammoniaks in dieser Verbindung zu einander drückt sich so aus:

O (aktiv)		Fl		NH_3		V
9	:	1	:	5	:	4

Die empirische Zusammensetzung der Verbindung ist folgende: $(NH_4)_5V_4FlO_{21} + 3H_2O$. Bei Verteilung der Elemente auf Grund der oben angeführten Analyse gelangen wir zu folgender Strukturformel der fraglichen Verbindung:

$$\begin{matrix} NH_4-O-O- \\ NH_4-O-O- \end{matrix} V \begin{matrix} -Fl \\ -O \\ -O \end{matrix} . \quad 3NH_4-O-O- V \begin{matrix} -O \\ =O \\ -O \end{matrix} + 3H_2O$$

oder

$$\begin{matrix} NH_4-O-O- \\ NH_4-O-O- \end{matrix} V \begin{matrix} -Fl \\ -O \\ -O \end{matrix} . 3 \begin{matrix} NH_4-O-O- \\ H-O- \\ H-O- \end{matrix} V \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} .$$

M = 703.

Berechnet:		Erhalten:	
O (aktiv)	20.48 %	O (aktiv)	18.62 %
Fl	2.7 „	Fl	2.49 „
NH_3	12.09 „	NH_3	12.07 und 12.04 %
V	29 „	V	28.3 %

Und so bemerken wir auch in dem Ammoniumsalze ein Bestreben, sich bei Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds in Pervanadinsäure zu verwandeln. Eingangs dieser Mitteilung haben wir darauf hingewiesen, dafs das Ziel unserer Untersuchungen darin besteht, die Struktur der Doppelverbindungen des Vanadindioxyfluorids mit den Metallfluoriden klarzulegen. Wir glauben, dafs wir durch die Erforschung der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und den Salzen der Fluorvanadinsäure bewiesen haben, dafs diese nach folgendem Typus gebildet sind:

$$\begin{matrix} R-O- \\ R-O- \end{matrix} V \begin{matrix} -Fl \\ -Fl \\ -Fl \end{matrix} ,$$

indem wir gezeigt haben, dafs bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds aufser der Oxydation auch die Abspaltung des Fluors und die damit zusammenhängende Bildung von Pervanadaten vor sich geht.

Odessa, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1901.

Molekularverbindungen des Wasserstoffsuperoxyds mit Salzen.

Von

S. TANATAR.

Eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $KFl + H_2O_2$ läfst sich erhalten, wenn man folgendermafsen verfährt. Reines Fluorkalium wird in 15 %igem H_2O_2 gelöst, so dafs auf ein Molekül Salz 2 Moleküle H_2O_2 kommen. Die mit einigen Tropfen Flufssäure angesäuerte Lösung wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bei 50° soweit konzentriert, als es ohne lebhafte Zersetzung möglich ist, dann gekühlt und im Scheidetrichter mit Alkohol behandelt. Es bilden sich zwei flüssige Schichten. Die untere Schicht wird noch einmal mit Alkohol behandelt und dann im Exsikkator zur Krystallisation stehen gelassen. Allmählich setzen sich harte, grofse, nadelförmige monokline Krystalle nieder, welche die Doppelverbindung $KFl + H_2O_2$ darstellen. Die abgesaugten und mit möglichst wenig Wasser gewaschenen Krystalle sind im Wasser leicht löslich, doch nicht zerfliefslich. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure halten die Krystalle die Temperatur bis 70° ohne Veränderung aus, bei 110° erleiden sie Gewichtsverlust, ohne vollständig zersetzt zu werden. Die mit Schwefelsäure versetzte Lösung der Krystalle entfärbt Chamäleon unter Sauerstoffentwickelung. Hieraus wurde bestimmt, dafs die Verbindung 36.27 % Wasserstoffsuperoxyd enthält. Zur weiteren Analyse erhitzte ich die Verbindung in einer Verbrennungsröhre mit vorgelegten Chlorcalcium- und Natronkalkröhren. Im Mittel von zwei Versuchen beträgt der Gewichtsverlust des Salzes 36.20 %, während zugleich 19.07 % Wasser entstehen. Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Zusammensetzung der Verbindung als $KFl + H_2O_2$, das enthält:

$$KFl = 63.05\,\%,$$
$$H_2O_2 = 36.95\,\%.$$

Dafs diese Verbindung nicht anders aufzufassen ist als eine Doppelverbindung, zeigt schon der Umstand, dafs beim Erhitzen auf 110° der Gewichtsverlust immer dem Verluste an aktivem Sauerstoff entspricht. Auch das thermochemische Verhalten der Verbindung zeigt, dafs man es hier nicht mit dem Salze einer neuen Säure zu thun hat. Das kryoskopische Verhalten dieser Substanz zeigt, dafs sie eine Molekularverbindung ist, die in der wässerigen Lösung in komponente zerfällt. Eine 1.508 %ige wässerige Lösung zeigt die Depression des Schmelzpunktes = 0.835°. Die molekulare Depression = 50.9 ist also beinahe gleich der Summe der Depression von Komponenten — KFl + H_2O_2. Zu demselben Resultate kommt man nach folgenden Beobachtungen. Der Teilungskoëfficient des H_2O_2 zwischen Äther und Wasser (bei 0.25—0.5 % Gehalt im Wasser) ist gleich 0.104. Der Teilungskoëfficient des H_2O_2 aus 1.5 %iger Lösung der Verbindung KFl + H_2O_2 und Äther ist gleich = 0.108. Es können also manche als Peroxyde gehaltene Verbindungen mit Krystallwassergehalt eigentlich Molekularverbindungen mit H_2O_2 vorstellen. Die oben angewandte, auf die Bestimmung der Teilungskoëffizienten gegründete Methode nebst dem thermochemischen Verhalten bietet Anhaltspunkte zur richtigen Klassifizierung ähnlicher Verbindungen.

Die Verbindung KFl + H_2O_2 ist im festen Zustande sehr beständig: ein nicht ganz reines Präparat hat in 7 Monaten 1.5 % des Gehaltes an aktivem Sauerstoff verloren.

Eine ähnliche, aber nicht so beständige krystallinische Molekularverbindung erhält man, wenn man Natriumsulfat in 3 %igem H_2O_2 löst, bei 50° bis zum Beginne der Krystallisation abdampft, mit Alkohol niederschlägt und die Krystalle mit Alkohol und dann mit Äther auswäscht. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle enthalten Wasser und bis 10.2 % H_2O_2. In einer Woche sinkt der Gehalt an H_2O_2 auf 5 % und darunter. Nach der Analyse hat diese Verbindung die Zusammensetzung Na_2SO_4, $9H_2O$, H_2O_2 und ist dem Verhalten nach nichts anderes als ein Natriumsulfat, worin 1 Mol Krystallwasser durch Wasserstoffsuperoxyd ersetzt ist.

Ähnlich habe ich aus alkalischer Natriumnitratlösung einen krystallinischen, anscheinlich einheitlichen Körper bekommen, dessen Zusammensetzung mit der Formel — $Na_3NO_5 + 8H_2O$ — sehr gut stimmt. Das thermochemische Verhalten dieses Körpers zeigt, dafs es eine sehr leicht (ohne beträchtliche Energieänderung) spaltbare Doppelverbindung — $NaNO_3$, Na_2O_2, $8H_2O$ — ist. Z. B. habe ich

für die Lösungswärme die Zahl —18.720 cal. gefunden, während die Lösungswärme des Na_2O_2, $8H_2O$ nach FORCRAND[1] —14.863 cal. beträgt und die Lösungswärme des Natriumnitrats ist gleich —5.03 cal. Die Summe —19.893 cal. — ist von der gefundenen so wenig verschieden, daſs man die untersuchte Substanz einfach als ein Gemisch der Komponenten betrachten könnte, wenn nicht noch die Darstellungsweise, die Beständigkeit der Zusammensetzung und einige andere Beobachtungen es nicht zweifelhaft machten.

---

[1] *Compt. rend.* **129**, 1246.

Odessa, Chem. Laboratorium der Neuruss. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1901.

Litteraturübersicht.

Anorganische Chemie.

Das elektrische Leitvermögen von Lösungen von Zinnchlorür und Salzsäure, von S. W. Young. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23**, 21—36.)

Die beobachteten Leitfähigkeiten lassen auf das Vorhandensein komplexer Zinnchlorwasserstoffsäuren in den fraglichen Lösungen schliefsen. Die Alkalisalze dieser Säuren erscheinen noch beständiger, als die Säuren selbst. Analoges ist schon oft beobachtet worden. *F. W. K.*

Über einige Cäsiumverbindungen, von C. Chabrié. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 678—681.)

Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits, von Rud. Wegscheider. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 543—545.)

Der Zerfall von Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser wird sowohl durch Nitrite, wie auch durch Ammoniumsalze beschleunigt. Es ist das so gedeutet worden, dafs die Zurückdrängung der Ionisation hier das Ausschlaggebende sei, indem die Zersetzung in einem Zerfall der ungespaltenen Molekeln bestehe. Der Verfasser macht nun darauf aufmerksam, dafs die thatsächliche Beschleunigung durchaus auch mit der Annahme verträglich ist, dafs gerade die Ionen das Reagierende sind:

$$NH_4^{\cdot} + NO_2' \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O,$$

indem trotz der Zurückdrängung der Ionisation die Reaktion durch die überwiegende Vermehrung des einen Ions beschleunigt werden mufs. *F. W. K.*

Darstellung und Eigenschaften des Sulfammoniums, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **132**, 510—518.)

Schwefel soll sich mit flüssigem Ammoniak zu im überschüssigen Ammoniak gelöst bleibenden Verbindungen verbinden, deren Zusammensetzung sich mit der Temperatur ändert. Die verschiedenen Schwefelformen sollen bei verschiedenen Temperaturen in Reaktion treten. *F. W. K.*

Einwirkung von Säuren auf Erdalkalicarbonate in Gegenwart von Alkohol, von C. Vallée. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 677—678.)

Die Sulfoaluminate des Calciums und die Zersetzung maritimer Bauten, die in Portlandcement aufgeführt sind, von O. REBUFFAT. (*Gazz. chim.* **31**, I, 55—57, 1901.)

Über induzierte Radioaktivität und die durch das Radium aktivierten Gase, von P. CURIE und A. DEBIERNE. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 768 bis 770.)

Reduktionswirkungen von Magnesium und Aluminium, von A. DUBOIN. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 826—828.)

Thermochemie der Legierungen von Kupfer und Zink, von T. J. BAKER. (*Proc. Roy. Soc. London* **68**, 9—10.)

Gemische und Legierungen beider Metalle wurden in Lösungen von Chlorammonium und Ferrichlorid, bezw. von Chlorammonium und Kupferchlorid gelöst. Von 21 untersuchten Legierungen besafs eine von der Zusammensetzung $CuZn_2$ eine maximale Bildungswärme. Ein zweites, kleineres Maximum lag etwa bei CuZn. Die Lösungswärme von Chlor in Wasser wurde nebenbei zu 4970 Cal. ermittelt. *F. W. K.*

Über die langsame Veränderung von kupferhaltigen Metalllegierungen, welche zugleich mit Luft und Alkalichloriden in Berührung sind, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, 457—460.)

Über die elektrochemischen Beziehungen der allotropen Formen von Metallen, insbesondere des Silbers, von BERTHELOT.

Von allen bekannten Formen des Silbers ist beim Gegeneinanderschalten in 0.1 n.-$AgNO_3$-Lösung gehämmertes Blech stets Niederschlagselektrode, was der Verfasser mit der gröfsten Lösungswärme dieser Form in Zusammenhang bringt. Die Potentialdifferenzen verschwinden übrigens schon nach 4—5 Minuten vollständig. *F. W. K.*

Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd, von ADOLF BAEYER und VICTOR VILLIGER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 749—755.)

Die Verfasser haben die Angaben THÉNARD's über die in Rede stehende Reaktion vollauf bestätigt gefunden, während sich die Angaben BERTHELOT's als falsch herausstellten. *F. W. K.*

Über den Einflufs des Bindemittels auf den photochemischen Effekt in Bromsilberemulsionen und die photochemische Induktion, von RICHARD ABEGG und CLARA IMMERWAHR. (*Monatsh. Chem.* **22**, 88 bis 94.)

Die Verfasser führen die Gründe an, welche dafür sprechen, dafs das Licht aus dem Halogensilber Halogen bis zu einem gewissen Drucke abspaltet, dafs also die Lichtwirkung nach Erreichung dieses Druckes erst dann fortschreiten kann, wenn das Halogen durch Diffusion oder Bindung an das Bindemittel verschwindet. Das erklärt auch, warum die gleiche Lichtmenge bei intermittierender Belichtung stärker wirkt, als bei zusammenhängender Belichtung. *F. W. K.*

Über gewisse Bedingungen der Umkehrbarkeit, von ALBERT COLSON. (*Compt. rend.* **132**, 467—469.)

Silbercarbonat soll bei bestimmten Temperaturen Kohlendioxyd bis zu bestimmten Drucken entwickeln, die durch Gegenwart von Feuchtigkeit etwas verändert (vergröſsert) werden. Nur mit feuchtem Gase soll der Vorgang umkehrbar sein. Das ist wohl kaum möglich, denn ein Vorgang, der bis zu einem Gleichgewicht verläuft, muſs notwendig auch umkehrbar sein. — Gelbes Quecksilberoxyd wird bei Zimmertemperatur von Kohlenoxyd reduziert, rotes aber nicht. Das ist in Übereinstimmung mit dem Nachweise OSTWALD's, daſs das gelbe Oxyd infolge feinerer Zerteilung aktiver ist, als das sonst mit ihm identische rote. *F. W. K.*

Über die Natur des Bleiamalgams, von HENRY FAY und EDWARD NORTH. (*Amer. Chem. Journ.* **25**, 216—231.)

In den Bleiamalgamen soll eine mit Blei isomorphe Verbindung Pb_2Hg enthalten sein, die den Gefrierpunkt des Bleis erniedrigt, in Quecksilber aber gänzlich unlöslich ist. Ein eutektischer Punkt konnte daher nicht aufgefunden werden. Die Resultate widersprechen manchen früheren Angaben. *F. W. K.*

Über die Änderung der freien Energie bei der Bildung einiger schwer löslicher Metallsalze, von ARTHUR KLEIN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 360—371.)

Über einige Osmyloxalate, von L. WINTREBERT. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 824—826.)

Verbrennungswärme des Aluminiums, von BERTHELOT. (*Amer. Chim. Phys.* [7] **22**, 479—482.)

Über die Darstellung von Chlor-, Brom- und Jodaluminium, von G. GUSTAVSON. (*Journ. pr. Chem.* [2] **63**, 110—112.)

Thermochemische Untersuchung der Aluminiumchloridammoniakverbindungen, von L. BAUD. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 553—556.)

Dissoziation und Thermochemie der Verbindung $AlCl_3 \cdot 9NH_3$, von E. BAUD. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 690—692.)

Beitrag zur Kenntnis des Indiums, von C. CHABRIÉ und E. RENGADE. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 472—475.)

Bestandteile des käuflichen Ferrosiliciums, von P. LEBEAU. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 681—683.)

Der Verfasser nimmt im Ferrosilicium nur die Silicide Fe_2Si, FeSi und $FeSi_2$ an; die Existenz der komplizierter zusammengesetzten Silicide hält er nicht für erwiesen. *F. W. K.*

Über Eisensilicide, von AD. JOUVE. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 290—293.)

Nur die Silicide Fe_2Si und FeSi sind sicher nachgewiesen. $FeSi_2$ scheint eine Legierung von FeSi mit Si zu sein. *F. W. K.*

Über die löslichen Alkalisalze des Eisenoxyds und der Eisensäure, von F. HABER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 215—221.)

Eisen, das zunächst als Kathode gedient hat, liefert als Anode in Kaliumhydroxydlösung Ferrat, bei höherer Spannung jedoch nur vorübergehend, indem das Metall bald „passiv“ wird, so daſs Sauerstoff statt des Ferrats auftritt. Dauernde Ferratbildung jedoch erhält man durch Anwendung kleiner Stromdichten und sehr konzentrierter Hydroxydlösungen. Die Ferratausbeute ändert sich etwas mit der Eisensorte, sie wird mit steigender Temperatur gröſser. Beim Kochen geht die Ferratlösung unter Sauerstoffentwickelung in Ferritlösung über, die an der Anode wieder zu Ferrat oxydiert werden kann. Aus der Ferritlösung lassen sich farblose Krystalle gewinnen, die an der Luft unter Entstehung von Eisenhydroxyd zerfallen. Auch beim Kochen von Eisen mit konzentriertem Natriumhydroxyd löst sich Metall, das beim Verdünnen mit Wasser zum Teil als Hydroxydul ausfällt. *F. W. K.*

Neues Kobaltsilicid, von PAUL LEBEAU. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 556 bis 558.)

Chemische Wirkung zwischen dem Hauerit und einigen Metallen bei gewöhnlicher Temperatur und im Trocknen, von G. STÜVER. (*Atti R. dei Lincei Roma* [5] **10**, I, 124—127, 1901.)

Über ein neues krystallisiertes Molybdänsulfat, von BAILHACHE. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 475—478.)

Reduktion von Molybdänschwefelsäure durch Alkohol, von E. PÉCHARD. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 628—631.)

Darstellung von Uran, von J. ALOY. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 344—346.)

Neue Atomgewichtsbestimmungsmethode des Urans, von J. ALOY. (*C. R. de l'Acad.* **132**, 552—553.)

Analytische Chemie.

Verfahren zur Herstellung von n-, $^1/_2$n-, $^1/_{10}$n- u. s. w. Schwefelsäuren von genauem Gehalt, von RICHARD K. MEADE. (*Journ. Amer. Chem Soc.* **23**, 12—15.)

Die Methode von HART und CROASDALE, die fraglichen Säuren durch elektrolytische Ausfällung des Kupfers aus Kupfersulfatlösungen bekannten Gehaltes herzustellen, lieferte dem Verfasser gute Resultate. *F. W. K.*

Beitrag zur quantitativen Analyse lithiumhaltiger Wasser. Vergleich der spektroskopischen mit anderen gebräuchlicheren Methoden, von G. RANZOLI. (*Gazz. chim.* **31**, I, 40—48, 1901.)

Apparate.

Vorrichtung zur Beobachtung von Fluoreszenz- und Opaleszenzerscheinungen, von M. TSWETT. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 450—452.)

Über die Behandlung von Cupronelementen, von EDUARD JORDIS. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 469—471.)

Eine neue Acetylenlampe nach dem Tauchsystem, von MAXIMILIAN ROSENFELD. (*Chem. Ztg.* **25**, 178.)

Verbesserung des Küster'schen Schwefelwasserstoffapparates, von G. FRERICHS. (*Arch. Pharm.* **239**, 118—121.)

Der Verfasser hat am Apparate des Referenten Änderungen vorgenommen, die Übelstände beseitigen sollen. Der ursprüngliche, wesentlich einfachere Apparat hat bei richtiger Konstruktion dem Referenten nie Anlafs zur Unzufriedenheit gegeben. *F. W. K.*

Die Bestimmung des Wärmeerzeugungsvermögens der Brennstoffe, von O. REBUFFAT. (*Gazz. chim.* **31**, I, 78—82, 1901.)

Bücherschau.

Die qualitative Spektralanalyse anorganischer Körper, von J. FORMÁNEK, Dozent an der k. k. Technischen Hochschule und Inspektor an der k. k. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag. 169 Seiten mit 21 Abbildungen im Text und 8 lithographischen Tafeln. (Berlin, R. MÜCKENBERGER, 1900.)

Wenn auch die spektroskopische Methode zu den schärfsten und elegantesten Methoden gehört, welche uns die analytische Chemie zur Erkennung der Stoffe überhaupt bietet, so wird sie doch verhältnismäfsig selten, in vielen Laboratorien nie angewendet. Der Verfasser hofft, durch die Herausgabe des vorliegenden Buches hierin Wandel schaffen zu können. Um dies zu erreichen, teilt er nach Abhandlung der notwendigen Grundlagen ausführlich die Emissionsspektra und die Absorptionspektra der Elemente und ihrer Verbindungen mit. Ein Beispiel einer vollständigen spektroskopischen Untersuchung und Wellenlängentabellen machen den Beschlufs des Textes. Das gut ausgestattete Buch wird sicher allen denen ein willkommener Berater sein, die sich mit spektroskopischen Versuchen zu beschäftigen besonderen Anlafs haben, im Unterrichtslaboratorium jedoch werden die spektroskopischen Methoden nach wie vor kaum weitergehend berücksichtigt werden, teils aus Mangel an Zeit, vor allem jedoch aus Mangel an geeigneten Lehrkräften. *F. W. K.*

Marpmann's illustrierte Fachlexika der gesamten Apparaten-, Instrumenten- und Maschinenkunde, der Technik und Methodik für Wissenschaft, Gewerbe und Unterricht, unter Mitwirkung bewährter Fachmmänner herausgegeben von GEORG MARPMANN, Leipzig.

Band I. Chemisch-analytische Technik und Apparatenkunde. (Leipzig 1901, PAUL SCHIMMELWITZ.)

Der Zweck der in Aussicht genommenen Lexika ist, die in Wissenschaft und Gewerbe gebrauchten Apparate, Instrumente und Maschinen zu beschreiben, ihre Herstellung und Anwendung zu erläutern. Zunächst sind 10 Bände in Aussicht genommen, deren jeder ein abgeschlossenes Werk bildet, das mit zahlreichen Abbildungen in Lieferungen zu 3 Bogen und zum Preise von 1.50 Mark erscheint.

Vom I. Bande, der die chemisch-analytische Technik und Apparatenkunde in 20 Lieferungen behandeln soll, liegen dem Referenten die ersten 3 Lieferungen vor. Dieselben bringen, nach Stichworten in alphabetischer Reihenfolge geordnet, mehr oder minder ausführliche Beschreibungen derjenigen Methoden, Apparate und Hilfsmittel, welche sich zur Untersuchung und Beurteilung sämtlicher Stoffe und Materialien eingebürgert oder bewährt haben, sowohl in den Laboratorien, wie auch in Gewerbe und Industrie. Die Apparate sind abgebildet und beschrieben, vielfach ist auch ihre Bezugsquelle angegeben. Auch bei der Beschreibung der Methoden sind oft die Quellen angegeben, was besonders wertvoll ist. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs das in seinem Anfang vorliegende Werk für jeden Chemiker ein nützlicher Ratgeber werden wird, aber auch Techniker, Apotheker, Ärzte, Lehrer, Gewerbetreibende und andere, die sich nur gelegentlich mit chemischen Problemen zu beschäftigen haben, können das Buch mit Vorteil benutzen, da besondere Anforderungen an Vorkenntnisse nicht gestellt werden. — Nach Vollendung des Werkes wird auf dasselbe zurückzukommen sein. *F. W. K.*

Praktikum des anorganischen Chemikers. Einführung in die anorganische Chemie auf experimenteller Grundlage, von Dr. EMIL KNOEVENAGEL, a.o. Professor an der Universität Heidelberg. 332 Seiten mit zahlreichen Tabellen, Figuren u. 7 Tafeln (Leipzig 1901, VEIT & COMP.). Preis geb. 7.80 Mark.

Der Laboratoriumsunterricht des jungen Chemikers in der anorganischen Chemie bestand auf den meisten Hochschulen meist nur in einer mehr oder weniger weitgehenden Einübung des üblichen Ganges der qualitativen Analyse, in der Ausführung einer oft überraschend kleinen Zahl quantitativer Analysen und günstigsten Falles in der Darstellung einiger Präparate. Ausschlaggebende Bedeutung wurde nur den Kenntnissen und Leistungen in der organischen Chemie beigelegt, so dafs Examina nicht eben selten waren, in denen ausschliefslich nur Fragen aus dem Gebiete der organischen Chemie gestellt worden waren. Das ist glücklicherweise schon vielerorts anders geworden, die anorganische und die allgemeine Chemie fangen an, sich neben dem Spezialgebiete der Chemie des Kohlenstoffs einige Beachtung zu erobern. Man hat erkannt, dafs vor allem der anorganische Unterricht vertieft werden mufs, dafs die bisherige notdürftige Dressur in der qualitativen und quantitativen Analyse nicht genügt, Anorganiker vorzubilden, die sich neben den Grofses leistenden Spezialisten des Kohlenstoffs zur Geltung bringen könnten. Das vorliegende Buch KNÖVENAGEL's verdankt ebenfalls dieser Erkenntnis seine Entstehung. Der Verfasser betrachtet sein Buch als Einführung in die Arbeiten des anorganischen Chemikers. Es soll dem Studierenden ein Wegweiser bei den ersten praktischen Arbeiten sein, in welchem er

neben der Beschreibung der Arbeitsmethoden und einzelnen Versuche zugleich auch die dazu gehörigen theoretischen Erläuterungen findet. Das Buch übermittelt deshalb nicht nur die Kenntnisse, welche für das Verständnis der ausführlich behandelten qualitativen Analyse erforderlich sind, sondern es wurde auch eine große Zahl von Präparaten in der Darstellung berücksichtigt. Durch geschickt eingeflochtene kleine Rechnungen und Überlegungen sucht der Verfasser den Arbeitenden zum denkenden Anorganiker heranzubilden.

Wer, wie der Referent, auf Grund langjähriger Erfahrung von der segensreichen Verwendbarkeit der modernen Theorien im Unterricht überzeugt und durchdrungen ist, wird nun aber beim Durchblättern des Buches zu seinem Leidwesen bald erkennen, daſs der Verfasser hinsichtlich der anorganischen Chemie ganz der alten, man möchte sagen empirisch-präparativen Richtung angehört.

Überraschend kann die Erkenntnis allerdings nicht kommen, denn schon in der Vorrede bereitet der Verfasser auf sie vor. „Die Errungenschaften der Theorie der Lösungen sind in einem besonderen Kapitel berücksichtigt, doch würde es mir als ein pädagogischer Fehler erschienen sein, die chemischen Vorgänge in Lösungen dem Schüler von Anfang an und ausschlieſslich in Ionengleichungen vorzuführen, denn die Ionengleichungen geben in gewisser Weise ein ebenso extrem einseitiges Bild von den chemischen Vorgängen, als unsere älteren Molekulargleichungen, besonders dann, wenn in den in Frage kommenden Verdünnungen nur eine teilweise Ionisierung stattfindet.“ Die Begründung, man möchte sagen, die Entschuldigung, welche hier der Verfasser dafür anführt, daſs er die Errungenschaften der neueren Wissenschaft sich für seine Darstellung nicht zu nutze gemacht hat, ist direkt falsch, denn wir wissen über jeden Zweifel erhaben sicher, daſs sich auch in konzentrierten Lösungen der Elektrolyte die Reaktionen mit verschwindend wenig Ausnahmen zwischen den stets in genügender Menge vorhandenen und sich sehr schnell nachbildenden Ionen vollziehen. Dieser böse Irrtum des Verfassers läſst befürchten, daſs seine Abneigung gegen die Anwendung der „modernen Theorien“ ihren tieferen Grund darin hat, daſs er mit diesen Lehren nicht genügend vertraut ist, um sie mit Vorteil anwenden zu können. Diese Befürchtung wird denn auch durch zahlreiche Versehen des Verfassers auf dem fraglichen Gebiete als nur zu begründet erkannt. Einige Beispiele, die dem Referenten schon beim Durchsehen weniger Seiten des Buches auffielen, werden diese Ansicht stützen.

Auf S. 7 und 8 wird angeführt, daſs beim Sieden einer verdünnten Salzsäure zunächst weniger saure Fraktionen fortgehen, so daſs der Rückstand konzentrierter wird. Als Grund wird die geringere Löslichkeit des Gases bei höherer Temperatur angeführt. Derselbe Grund muſs nun aber

auch für die Erklärung der entgegengesetzten Erscheinung die Erklärung abgeben, dafs die sehr starken Säuren durch Sieden zunächst schwächer werden. Wenn man nun noch daneben beachtet, dafs sich auch Ammoniak, gerade wie Salzsäure, bei höheren Temperaturen in Wasser weniger löst, dafs es sich aber ganz entgegengesetzt verhält, indem sich auch seine verdünntesten Lösungen beim Sieden weiter verdünnen, so kann man sich denken, welche Verwirrung solche Darstellungen im Kopfe der Anfänger anrichten müssen — zudem sind die richtigen Deutungen der bekannten Erscheinungen aus jedem elementaren Lehrbuche der allgemeinen Chemie, z. B. aus Ostwald's „Grundrifs", zu entnehmen.

Gewisse Anomalien in den analytischen Reaktionen, deren Gründe wir ganz genau kennen, vermag der Verfasser nicht zu deuten, da er die Darstellung der Reaktionen als Ionenreaktionen vermeidet und die die ganze analytische Chemie beherrschende Lehre vom Löslichkeitsprodukt nicht anwendet. Er setzt an deren Stelle lieber, z. B. auf S. 247, den vagen Begriff der „Verwandtschaft", wodurch das interessante Verhalten der Halogenquecksilberverbindungen erklärt werden soll. Man hätte es in der That nicht für möglich halten sollen, dafs ein jüngerer Fachgenosse noch den Versuch machen würde, das Entstehen analytischer Niederschläge auf „Verwandtschaften" zurückzuführen, nachdem Ostwald's „Analytische Chemie" schon in 3. Auflage erschienen ist. Und wie merkwürdig die „Verwandtschaft" sich zuweilen umkehrt, z. B. wenn Baryumjodid und Silbernitrat in gewissen, nicht ionisierenden Lösungsmitteln einen Niederschlag von Baryumnitrat giebt, während Silberjodid in Lösung bleibt. Auf Seite 252 wird die „Verwandtschaft" fälschlich zur Erklärung abnormer Reaktionen zu Hilfe genommen.

Um dem Vorwurfe zu entgehen, die „modernen Lehren" ganz unberücksichtigt gelassen zu haben, hat der Verfasser die „Theorie der Lösungen" in einem besonderen Kapitel behandelt. Da die sonstige ganze Darstellung von diesen Errungenschaften unberührt geblieben ist, so ist auch dieses Flickwerk verlorene Liebesmüh. Zudem ist die Darstellung dieser Materie, die dem Verfasser, der ja auf ganz anderem Gebiete mit bestem Erfolge die Wissenschaft fördernd thätig ist, eben augenscheinlich wenig vertraut ist, an vielen Stellen eine wenig glückliche, mehrfach geradezu irreführende. — Als Kuriosum sei zum Schlufs noch angeführt, dafs den Anfang des Buches eine Atomgewichtstabelle bildet, in welcher das Verhältnis $H : O = 1 : 16$ gesetzt ist. Die unerlaubt grofsen, irreführenden Abrundungen sind aus pädagogischen Gründen entschieden unzulässig.

F. W. K.

Die Elektrochemie und ihre weitere Interessensphäre auf der Weltausstellung in Paris 1900, von Dr. W. Borchers, o. Professor der Metallurgie an der Kgl. technischen Hochschule Aachen, z. Z. der Aus-

stellung Mitglied der internationalen Jury (Klasse Elektrochemie). Vermehrte und verbesserte Auflage des in der „Zeitschrift für Elektrochemie" erschienenen Berichtes. 107 Seiten mit 45 Textfiguren und 1 Tafel. Preis 9.60 Mark. (Halle 1901, WILHELM KNAPP.)

Die Elektrochemie ist in Paris zum ersten Male auf einer grofsen Ausstellung als besondere Klasse vertreten gewesen, eine Thatsache, welche im Hinblick auf den ungeheuren Aufschwung dieses Gebietes als durchaus berechtigt erscheint. Der Verfasser des vorliegenden Berichtes schildert in seiner bekannten lebhaften und fesselnden Weise, oft ohne Rücksicht seine Eindrücke wiedergebend und, wo es sein muſs, auch scharf tadelnd, was er auf der Ausstellung gesehen und erfahren hat, soweit es irgend mit Elektrochemie in Zusammenhang steht. Einen sehr grofsen Teil der Bogen nehmen statistische Angaben ein. Die Darstellung beginnt mit den chemisch nutzbaren Mineralien, geordnet nach den Produktionsländern. Es folgen die Wasserkräfte, illustriert durch interessante Abbildungen, dann Sonstige Energiequellen und Mittel zu ihrer Verwertung, die Anorganisch-elektrochemische Technik, Metalle, Metalloide, Anorganische Verbindungen, Elektrochemische Apparate und Verfahren, Sonstige Apparate. Ein Verzeichnis der Auszeichnungen und ein Register machen den Beschlufs des Berichtes. *F. W. K.*

Robert Wilhelm Bunsen, ein Gedenkblatt. 41 Seiten, Preis 1 Mark. (Heidelberg 1900, bei J. HÖRNING.)

Die Druckschrift bringt zunächst die Ansprachen, welche bei der Beerdigung des Altmeisters BUNSEN am 19. August 1899 in der Friedhofskapelle gehalten wurden, und zwar vom Prorektor der Universität, vom Dekan der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät, vom Direktor des chemischen Institutes und vom Vertreter der Studentenschaft (8 Seiten). Dann folgt (auf 33 Seiten) die Gedächtnisrede, welche THEODOR CURTIUS anläfslich der akademischen Trauerfeier für BUNSEN am 11. November desselben Jahres hielt. Es ist dies eine nach Inhalt und Form gleich fesselnde Darstellung der Lehrjahre und der Meisterjahre des grofsen Forschers, die nicht nur jeder Chemiker und Naturwissenschaftler, sondern auch jeder gebildete Mensch mit gleichem Interesse lesen wird. Von besonderem Interesse ist auch die Darstellung, die BUNSEN als Mensch hier gefunden hat. *F. W. K.*

Chemisches auf der Weltausstellung zu Paris im Jahre 1900. Von Dr. GUSTAV KEPPELER, Darmstadt. 38 Seiten, Preis 1.20 Mark. (Stuttgart 1901, bei FERDINAND ENKE.)

Der vorliegende Bericht bildet das 1. Heft des 6. Bandes der im Verlage von FERDINAND ENKE erscheinenden „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge." Der Verfasser erzählt in ungezwungener, fesselnder Form; was er in der Chemischen Abteilung der Pariser Welt-

ausstellung alles zu sehen bekommen hat. Der interessanteste Teil der Ausstellung scheint die historische Abteilung gewesen zu sein, wo mehr als 100 Jahre alte Geräte und Präparate zu sehen waren, welche zu umwälzenden und grundlegenden Entdeckungen gedient hatten. *F. W. K.*

Annales scientifiques de l'Université de Jassy (Jassy 1900. Imprimerie „Dacia" P. Iliescu und D. Grossu.)

Die Universität Jassy in Rumänien hat, um ein Bild ihrer wissenschaftlichen Leistungen zu geben, beschlossen, alle wissenschaftlichen Arbeiten ihrer Mitglieder in einer Zeitschrift gesammelt zu veröffentlichen. Von dieser Zeitschrift, die in zwanglosen Heften nach Bedürfnis erscheinen soll, liegen bislang vom I. Bande 3 Hefte vor (September 1900, November 1900 und Januar 1901). Jedes der Hefte enthält auch Mitteilungen aus dem Gebiete der Chemie und Mineralogie. Über diese wird, soweit sie für die Leser dieser Zeitschrift von Interesse sind, in üblicher Weise berichtet werden. *F. W. K.*

Die Enstehung des Lebens aus mechanischen Grundlagen entwickelt von Prof. Dr. Ludwig Zehnder, Privatdozent an der Universität München. 3. Teil: Seelenleben; Völker und Staaten. 254 Seiten mit 9 Abbildungen im Text. Preis 6 Mark. (Tübingen und Leipzig 1901; bei J. C. B. Mohr [Paul Siebeck]).

Über die beiden ersten Teile des sehr merkwürdigen, der Chemie übrigens sehr fern stehenden Buches ist schon früher in dieser Zeitschrift berichtet worden,[1] so daſs es genügen kann, hier auf das Erscheinen des 3. Teiles hingewiesen zu haben. *F. W. K.*

Die sozialen Aufgaben des Ingenieurberufes und die Berechtigungsfrage der höheren Schulen. Eröffnungsrede zur 40. Jahresversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern in Mainz am 10. Juni 1900. Von Generaldirektor W. v. Oechelhäuser, Dessau, Vorsitzender des Vereines. 17 Seiten (München 1900, R. Oldenbourg).

Nach Erörterung der sozialen Fragen des Ingenieurberufes sucht der Vortragende den Nachweis zu führen, daſs die wichtigste Vorbedingung für gesunde Fortentwickelung nicht nur der Ingenieurwissenschaften, sondern aller naturwissenschaftlichen Berufe die volle Gleichberechtigung des Realgymnasiums und der Oberrealschule mit dem zu Unrecht mit so reichen Privilegien ausgestatteten Gymnasium ist. Denn dann erst wird diesen Wissenschaften das nämliche gute Material zuflieſsen, aus dem sich die bisher „herrschenden" Gesellschaftskreise rekrutieren konnten. Material, das mit den Imponderabilien der „Kinderstube" ausgestattet ist. Der Wunsch des Kaisers solle in Erfüllung gehen, daſs mehr als bisher, und immer mehr die „besten Familien" ihre Söhne der Technik zuführen, denn

[1] *Z. anorg. Chem.* 21, 399 und 25, 423.

Deutschland hat dauernden, grofsen Bedarf an technischer Intelligenz. — Der Leser wird den geistvollen und fesselnden Ausführungen des Redners mit ungeteiltem Interesse bis zu Ende folgen und von dem Hefte mit dem aufrichtigen Wunsche scheiden, dafs des Autors Wünsche recht bald in Erfüllung gehen möchten. *F. W. K.*

Das Mikroskop im chemischen Laboratorium. Elementare Anleitung zu einfachen krystallographisch-optischen Untersuchungen, von Prof. Dr. F. Rinne. 74 Seiten mit 202 Figuren im Text. Preis geb. 4 Mark. (Hannover 1900, Gebrüder Jänecke.)

Das vorliegende kleine Werk soll Studierende der Chemie mit den elementaren Verhältnissen der Krystalloptik, soweit sie für krystallographische Untersuchungen leicht verwendbar ist, bekannt machen, bei den an die Vorlesung sich anschliefsenden krystallographischen Übungen als Hilfsbuch dienen und fernerhin dem praktischen Chemiker eine Anleitung zu einfachen krystallographischen Untersuchungen von Natur- und Laboratoriumsprodukten darbieten. Die Schrift verfolgt also ganz ähnliche Zwecke wie die bekannte Lehmann'sche „Krystallanalyse", und sie erscheint wohl geeignet, das Polarisationsmikroskop mehr in das chemische Laboratorium einzubürgern und den Chemiker bis zum gewissen Grade vom Krystallographen unabhängig zu machen. — Das Buch ist auch äufserlich gut ausgestattet, jedoch ist es leider auch der Unsitte verfallen, gebundene Bücher unbeschnitten in den Handel zu bringen. *F. W. K.*

Atlas zum Gebrauch bei der mikroskopischen Analyse für Chemiker, Pharmaceuten, Berg- und Hüttenmänner, Laboratorien an Universitäten und technischen Hochschulen, von A. C. Huysse, Militär-Apotheker der Kgl. Niederländischen Armee.

Anorganischer Teil, 64 Seiten mit 27 chromolithographischen Tafeln. Preis geb. 9 Mark. (Leiden 1900, bei E. J. Brill.)

Da nach Angabe des Verfassers die meisten Lehr- und Handbücher der mikrochemischen Analyse entweder gar nicht oder doch nur ungenügend mit guten Abbildungen ausgerüstet sind, so wurde der vorliegende Atlas entworfen, der also als Ergänzung vorhandener Textbücher gedacht ist, so dafs der beigegebene Text auf die notwendigen Erklärungen der zahlreichen und guten Abbildungen beschränkt werden konnte. Diese Abbildungen sind keine Photographien, auch nicht durch Anwendung von Zeichenprisma oder dergleichen erhalten, sondern frei nach der Natur gezeichnet. Auch der Referent hält dieses Vorgehen für das richtige, denn nur so ist es möglich, das Wichtige und besonders Charakteristische entsprechend hervorzuheben, das Zufällige, Nebensächliche und die Aufmerksamkeit nur Ablenkende aber fortzulassen. Die 162 sorgfältigen Abbildungen werden sicher jedem willkommen sein, der die mikrochemische Analyse anzuwenden Anlafs hat. Diese dankbare Me-

thode der Analyse gewinnt ja von Tag zu Tag an Boden, dank der zahlreichen guten Bücher, die im Laufe der letzten Jahre über dieses Gebiet erschienen sind. *F. W. K.*

Über die Entwickelung der exakten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert, von J. H. VAN'T HOFF. 18 Seiten. (Hamburg und Leipzig 1900; LEOPOLD VOSS.)

Die kleine Druckschrift enthält den Vortrag, welchen der hervorragendste Chemiker der Gegenwart anläfslich der 72. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Aachen gehalten hat. In grofsen, markigen Zügen werden die Errungenschaften gezeichnet, welche die Naturwissenschaften im soeben vergangenen Jahrhundert geborgen haben. Dafs hierbei die Physik und noch mehr die Chemie besonders berücksichtigt wurden, wird im Hinblick auf die wissenschaftliche Thätigkeit des Verfassers als selbstverständlich erscheinen. — Eine Bearbeitung des Vortrages durch HARRY C. JONES ist in „Science" 1901, 338 erschienen. *F. W. K.*

Mineral Products of the United States. Calendar Years 1890 to 1899. (Washington, August 1900.)

Ein grofses Übersichtsblatt der Produktion der Bergwerke, Hütten und Fabriken anorganischer Präparate der Vereinigten Staaten Nord-Amerikas, herausgegeben im Auftrage des Direktors des Departement of Interior United States Geological Survey, Division of Mining and Mineral Resources, Washington, D.C. Wer sich für diese Statistik interessiert, kann dieselbe erhalten durch DAVID F. DAY, Chief of Division. *F. W. K.*

Methoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumkarbid, herausgegeben vom Deutschen Acetylenverein. 12 Seiten mit 4 Figuren, Preis 0.40 Mark.

Die Broschüre enthält die Vorschriften, nach welchen die Mitglieder des Deutschen Acetylenvereins das zur Beurteilung eingehende Calciumkarbid zu untersuchen haben. Diese Vorschriften sind auf Grund von Versuchen ausgearbeitet, die von Dr. M. ALTSCHUL-Berlin, Dr. N. CARO-Berlin und Dr. PAUL WOLFF-Berlin angestellt worden sind. Im Interesse der Einheitlichkeit wäre es zu wünschen, dafs alle Karbidanalysen nach diesen Vorschriften ausgeführt werden. Bei dem aufserordentlich billigen Preise wird sich Jeder in seinem eigenen Interesse das Heftchen gern beschaffen, der mit Karbid zu thun hat. *F. W. K.*

Über anorganische Kolloïde, von Dr. ALFRED LOTTERMOSER, Privatdozent an der technischen Hochschule in Dresden. 79 Seiten, Preis 2 Mark. (Stuttgart 1901, FERDINAND ENKE.)

Die Arbeit bildet das 5. und 6. Heft des 6. Bandes der bei FERDINAND ENKE erscheinenden Sammlung „Chemischer und chemisch-technischer Vorträge".

Obwohl sich die Kolloïde seit etwa 50 Jahren der nie ermüdeten Aufmerksamkeit von seiten der Physiker wie der Chemiker zu erfreuen gehabt haben, so sind wir über das eigentliche Wesen dieser interessanten Körperklasse doch noch recht sehr im Unklaren, ja, wir können noch nicht einmal mit Sicherheit sagen, ob die sogenannten „Lösungen" der Kolloïde Pseudolösungen sind oder echte Lösungen, deren gelöste Stoffe durch ein ungeheuer grofses Molekurgewicht ausgezeichnet sind. Die vorliegende Arbeit, welche nicht nur das über den Gegenstand Bekannte sorgfältig zusammenstellt, sondern auch viele neue Resultate des Verfassers bringt, ist deshalb sehr verdienstlich und wird namentlich für jeden unentbehrlich sein, der sich über Kolloïde zu orientieren wünscht. Besonders wertvoll wird das Heft noch durch die ausführliche Angabe der Vorschriften, nach welchem die Kolloïde zu erhalten sind. *F. W. K.*

Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, elementar dargestellt von W. Ostwald. 3. vermehrte Auflage, 221 Seiten mit 2 Figuren im Text, Preis geb. 7 Mark. (Leipzig 1901, Wilhelm Engelmann.)

Das Ostwald'sche Buch, dessen erstes Erscheinen für die wissenschaftliche analytische Chemie einen Wendepunkt bedeutete, ist zu bekannt, als dafs es gerechtfertigt schiene, anläfslich der Ausgabe der 3. Auflage nochmals ausführlich auf seinen Inhalt einzugehen. Es mufs sich ja so wie so in der Hand jedes Fachgenossen finden, der nicht etwa in der Bearbeitung enger Spezialgebiete aufgeht, sondern auch der allgemeinen Fortentwickelung unserer Wissenschaft seine Aufmerksamkeit schenkt. Es wird deshalb genügen, hier auf Erweiterungen und gröfsere Änderungen der 2. Auflage gegenüber der 3. aufmerksam zu machen.

Als ganz besonders dankenswert ist hier ein Anhang von 21 Seiten hervorzuheben, in welchem eine grofse Zahl von Vorlesungsversuchen beschrieben sind, die in hohem Grade geeignet erscheinen, den Vortrag zu beleben und das Vorgetragene dem Verständnis näher zu rücken. Schon seit dem Erscheinen der 1. Auflage des Buches liest der Referent nach demselben, und zwar hat er von vornherein in den Vortrag eine sehr grofse Anzahl von ähnlichen Versuchen, wie sie Ostwald angiebt, eingeflochten, er kann deshalb aus 6jähriger Erfahrung den grofsen Nutzen solcher Versuche, auch wenn es meist nur Reagensrohrversuche sind, bestätigen. —

Der wohl aus England herübergekommenen Unsitte, gebundene Bücher unaufgeschnitten in den Handel zu bringen, ist auch diese 3. Auflage leider wieder verfallen. Diese Sitte, gebunden an sonst entsprechende Ausstattung, mag ja ganz nett sein für Bücher, die man einmal durchliest, dann aber als Schaustücke auf den Tisch der guten Stube legt, für Bücher aber, die man täglich gebraucht, ist sie ganz unpassend, denn sie erschwert das Blättern und Aufschlagen ganz ungebührlich. Zudem wird

ein solches Buch bei dauerndem Gebrauch recht bald unansehnlich. Die OSTWALD'schen „Grundlagen" wollen doch aber kein Schaustück sein!

F. W. K.

Elektrische Verbrauchsmesser der Neuzeit, für den praktischen Gebrauch dargestellt von JOHANNES ZACHARIAS, Ingenieur. 351 Seiten mit 194 Abbildungen im Text und zahlreichen Tabellen. Preis 15 Mark (Halle 1901, WILHELM KNAPP).

Obwohl die Zahlung des Elektrizitätsverbrauchers an den Elektrizitätserzeuger sich lediglich auf die Angabe der Elekrizitätszähler gründet, die Zähler also die wirtschaftliche Grundlage für die ganze Elektrotechnik bilden, so ist diesen so wichtigen Werkzeugen bislang doch nur eine erstaunlich geringe Aufmerksamkeit gewidmet worden. Während wir über Dynamomaschinen, Transformatoren u. s. w. eine grofse Zahl z. T. ausgezeichneter Werke besitzen, so gab es bislang über elektrische Verbrauchsmesser doch nur ein einziges Werk, das aber schon etwa 10 Jahre alt ist. Aufserdem liegen nur einige in verschiedenen Zeitschriften verstreute Abhandlungen vor. Der Verfasser hat deshalb einem sicher vorliegenden Bedürfnis entsprochen dadurch, dafs er mehrfach an ihn herangetretenen Aufforderungen nachkam, ein gröfseres und möglichst erschöpfendes Werk über Elektrizitätszähler herauszugeben, das eine willkommene Bereicherung der Bibliothek eines jeden bilden wird, der mit elektrischer Energie zu arbeiten hat.

F. W. K.

Beitrag zur Chemie der Silikomolybdate.

Von

WLADISLAW ASCH.

Einleitung.

Die klassische Arbeit von MARIGNAC[1] über Kieselwolframate, die im Jahre 1863 erschienen ist, regte viele Forscher an, sich dem Gebiete der komplexen Säuren zuzuwenden. In den sechziger und siebziger Jahren schon haben W. GIBBS, DEBRAY und KLEIN umfangreiche Arbeiten über komplexe Säuren veröffentlicht. Von dieser Zeit an wächst[2] die Zahl der Arbeiten auf diesem Gebiete von Jahr zu Jahr. In einem Zeitraum von ca. 35 Jahren sind ungefähr 400 Arbeiten[3] erschienen, die nur dieses Gebiet betreffen. Man darf wohl nicht vergessen, dafs das zu einer Zeit geschehen ist, wo man der Chemie des Kohlenstoffes sein Hauptaugenmerk zuwandte, wo die Hauptkräfte sich der organischen Chemie widmeten, und eine verhältnismäfsig geringe Zahl von Chemikern sich mit der Durchforschung des Gebietes der Mineralchemie beschäftigte. Zieht man diese Thatsachen in Betracht, so mufs es Wunder nehmen, dafs eine so grofse Zahl von Arbeiten binnen kurzer Zeit auf einem einzigen Gebiete erschienen ist. Man fragt sich nun unwillkürlich,

---

[1] MARIGNAC, *Compt. rend.* **55**, 888; *Ann. Chim. Phys.* **69**, 3; *Journ. prakt. Chem.* **94**, 336 u. ff.

[2] Besonders zahlreich sind die Arbeiten von W. GIBBS über komplexe Säuren (On complex inorganic acid. *Am. Journ. Sc.* [3] **14** (1877), 61; *Am. Chem. Journ.* **1879** I, 1. Researches on complex inorganic acids. *Am. Chem. Journ.* **1879** I, 217; **1880** II, 217. 281; **1881** III, 317. 402; **1883** V, 361. 381; **1885** VII, 209. 313. 392. On complex inorg. acids. *Am. Chem. Journ.* **1882** IV, 377. *Rep. of Brit. Assoc. at Montréal* **1884**, 669. Further researches on complex inorg. acids *Am. Chem. Soc.* **1886** VIII, 289 u. s. w.)

[3] Vergl. SOBOLEW, „Über anorg. komplexe Säuren". Utschonyja Sapiski Imp. Mosk. Univ. 1896, S. 1 (russisch).

was mochte der Grund gewesen sein, dafs manche Forscher sich so eifrig mit dem Studium von Verbindungen beschäftigten, die kaum jemals eine technische Verwertung finden werden. Der Hauptgrund dürfte wohl darin zu suchen sein, dafs sie auf diesem Wege die Lösung wichtiger theoretischer Fragen erwarteten.[1] Es lagen hier Verbindungen vor, welche einerseits ihres hohen Molekulargewichtes wegen an die Eiweifsverbindungen erinnern, andererseits ihrer Zusammensetzung nach und wegen ihrer chemischen Eigenschaften wahrscheinliche Analoga der Alumosilikate[2] sind. Sie unterscheiden sich von letzteren vorteilhaft durch ihre Löslichkeit in Wasser und zum Teil in Äther (die freien komplexen Säuren sind nämlich in der Regel in Äther löslich) und anderen flüssigen Stoffen; sie sind in den meisten Fällen gleich den Alumosilikaten krystallisierte Verbindungen, bieten aber noch den Vorteil, dafs sie dem Chemiker leichter als jene zugänglich sind.

Wenn auch die Zahl der komplexen Säuren bezw. Salze eine ziemlich grofse ist, so sind doch noch die meisten bezüglich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften wenig oder gar nicht untersucht. Die chemische Konstitution der zu diesem Gebiete gehörenden Verbindungen ist noch jetzt vollständig unbekannt und kann erst enträtselt werden, wenn man den einzelnen Gliedern dieser grofsen Kette von Verbindungen eine besondere Aufmerksamkeit schenken — d. h. ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften einem eingehenden Studium unterwerfen wird. — Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. C. Friedheim hat es Verfasser unternommen, in diesem Sinne das Studium der den Marignac'schen Kieselwolframaten analogen Kieselmolybdate wieder aufzunehmen.

Sobald man sich mit der Litteratur der zuletzt erwähnten Verbindungen, sowie der komplexen Salze überhaupt vertraut macht, müssen folgende Betrachtungen, wie wir glauben, sehr nahe liegen:

1. Es sind nur wenige Körper von Parmentier,[3] dem Entdecker dieser Verbindungen, dargestellt worden:

---

[1] Vergl. Sobolew, l. c., S. 1.

[2] Vernadsky. Über die Sillimanitgruppe und die Rolle des Aluminiums in den Silikaten. Bullet. de la Sociét. impér. des natur. de Moscou 1892 (russisch).

[3] Parmentier, *Compt. rend.* **92**, 1234; **94**, 213; Thèses présentées à la faculté des scienc. de Paris par M. F. Parm. 1882.

$SiO_2.12MoO_3.26H_2O$,
$2(NH_4)_2O.SiO_2.12MoO_3.8H_2O$,
$2K_2O.SiO_2.12MoO_3.14H_2O$,
$2Ag_2O.SiO_2.12MoO_3$,
$2Tl_2O.SiO_2.12MoO_3$ und
$4Hg_2O.SiO_2.12MoO_3$.

Ein Ammonium- und Kaliumsalz derselben Säure mit anderem Wassergehalt stellten PÉCHARD[1] und GIBBS[2] auf anderem Wege dar.

Es war nun von Interesse, die Eigenschaften auch anderer Alkalisalze und hauptsächlich der der Erdalkalien zu studieren. Sollte man zu löslichen Erdalkalisalzen gelangen, die die beiden Säuren im Verhältnis 1 : 12 enthalten, so würde die Schlufsfolgerung nahe liegen, dafs in der Kieselmolybdänsäure die beiden Komponenten (SiO_2 und MoO_3) zu einer wahren komplexen Säure zusammengetreten sind.

2. PARMENTIER, PÉCHARD und GIBBS gelangten nur zu Verbindungen der Reihe, in welcher das Verhältnis von $SiO_2 : MoO_3 = 1 : 12$. Gewöhnlich vermögen aber ein und dieselben Säuren in mehreren bestimmten Verhältnissen zur Bildung von komplexen Säuren zusammenzutreten, wobei das Verhältnis der als Komponenten auftretenden Säuren ein sehr einfaches ist, so z. B.:

$SiO_2 : WoO_3 = 1 : 12$ und $1 : 10$.[3]

Andere Säuren, z. B. die Arsen-, Phosphor-, Vanadinsäure u. s. w. gehen mit der Molybdänsäure Verbindungen ein, bei denen das Verhältnis der Säuren ein sehr verschiedenes ist. So sind folgende Arsenmolybdate bekannt:[4]

$R_2O.As_2O_5.2MoO_3$,
$2R_2O.As_2O_5.4MoO_3$,
$2R_2O.As_2O_5.5MoO_3$,
$3R_2O.As_2O_5.6MoO_3$,
$5R_2O.As_2O_5.16MoO_3$,
$6R_2O.As_2O_5.18MoO_3$,
$3R_2O.As_2O_5.24MoO_3$,
$3R_2O.5As_2O_5.12MoO_3$ u. s. w.

[1] PÉCHARD, *Compt. rend.* 117, 788—790.
[2] GIBBS, *Am. Chem. Journ.* 17, 176—178.
[3] Vergl. MARIGNAC, l. c.
[4] GMELIN-KRAUT, Handbuch d. Chemie 1897, II, 2, S. 702 u. ff.

Demzufolge war es nicht ausgeschlossen, dafs auch Silikomolybdate mit variierendem Verhältnis an Säuren erhalten werden könnten. Vermutlich müfste es sogar der Fall sein, denn schon Parmentier macht am Schlufs seiner Abhandlung[1] darauf aufmerksam, dafs aufser den Verbindungen, in welchen das Verhältnis von $SiO_2 : MoO_3 = 1 : 12$ ist, unter gewissen Bedingungen sich noch eine andere Reihe von Kieselmolybdaten bilde, die sich von den ersteren gelb gefärbten durch ihre weifse Farbe unterscheiden. Die Zusammensetzung dieser Salze wurde von Parmentier nicht angegeben.

3. In jüngster Zeit erwartet man von physikalisch-chemischen Untersuchungen Aufschlufs über die Konstitution der kompliziert zusammengesetzten anorganischen Verbindungen zu gewinnen. Wir erinnern blofs an die schönen Arbeiten Werner's, die das Gebiet der Metallammoniake betreffen. Auch auf dem Gebiete der komplexen Säuren macht sich dasselbe Bestreben geltend, mit Hilfe physikalisch-chemischer Untersuchungen die Konstitution dieser kompliziert zusammengesetzten Verbindungen zu enträtseln. So untersuchte z. B. Sobolew[2] nach dieser Richtung hin das Verhalten der Phosphorwolframate:

$$P_2O_5 : 24\,WoO_3.$$

Es schien demnach geboten, mit einer eingehenden chemischen Untersuchung der erwähnten Verbindungen eine physikalische zu verknüpfen.

4. Eine der Hauptschwierigkeiten, der man beim Studium der Körper des Gebietes der komplexen Säuren begegnet, ist die genaue quantitative Bestimmung der Bestandteile. Und gerade für die Bestimmung der Kieselsäure in den Kieselmolybdaten, welche in ihnen nur in geringen Mengen vorhanden ist (2—3 %), war bislang keine einwandsfreie Methode vorhanden. Die Kieselsäure in den Kieselmolybdaten kann weder durch Fluorwasserstoffsäure verflüchtigt, noch nach der üblichen Methode von St. Claire Deville quantitativ abgeschieden werden. Die Methode der Bestimmung der Kieselsäure von Marignac in den Kieselwolframaten — das Schmelzen mit Bisulfat — hat sich nach den Versuchen von Parmentier zur Bestimmung der Kieselsäure in den Silikomolybdaten als ungeeignet

[1] Thèses présent. à la fac. de Paris 1882, S. 29.

[2] Sobolew, Über einige physikalische Eigenschaften der Phosphor-12Wolframsäure. *Zeitschr. anorg. Chem.* 12, 16—38.

herausgestellt: man erhält mit Hilfe dieser Methode wechselnde Werte an Kieselsäure.

Die neu aufgefundene Methode von Parmentier — Schmelzen der Silikomolybdate mit Natriumkarbonat — führt zwar zu guten Resultaten, ist aber sehr umständlich und in vielen Fällen nicht anwendbar.[1]

Dem Verfasser ist es nun gelungen, eine Reihe von neuen Körpern darzustellen, eine einwandsfreie Methode der Analyse für die Körper dieser Gruppe auszuarbeiten und durch physikalisch-chemische Untersuchungen, welche unter Leitung der Herren Geheimrat Prof. Dr. Landolt und Prof. Dr. Jahn ausgeführt worden sind, Anhaltspunkte über die Konstitution der von ihm erhaltenen Körper zu gewinnen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den folgenden drei Teilen wiedergegeben.

Erster Teil.

A. Darstellung des Körpers $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.21H_2O$ (des Ausgangsmaterials) durch Absättigung von Natriumsilikat, $Na_2SiO_3.9H_2O$, mit Molybdäntrioxyd.[2]

Wird in eine siedende Lösung von Natriumsilikat, $Na_2SiO_3.9H_2O$, allmählich Molybdänsäure eingetragen, so löst sich die Molybdänsäure anfänglich mit Leichtigkeit auf; zugleich aber tritt eine Ausscheidung von gallertiger Kieselsäure ein, die erst bei weiterem Eintragen von Molybdänsäure zum grofsen Teil wieder in Lösung geht. Die Flüssigkeit färbt sich dabei immer mehr und mehr intensiv gelb. Die mit Molybdänsäure abgesättigte Lösung wird bei einer Temperatur von ungefähr 45° C. bis auf ein geringes Volumen

[1] Über die Schattenseiten der Marignac'schen und Parmentier'schen Kieselsäurebestimmung wird im dritten Teile berichtet werden.

[2] Bevor wir die Einwirkung von Molybdänsäure auf Natriumsilikat einem eingehenden Studium unterwarfen, mufsten wir naturgemäfs diese beiden Körper auf ihre Reinheit prüfen. Die Molybdänsäure, in ein Rohr gebracht und der Einwirkung gasförmiger Salzsäure ausgesetzt, verflüchtigte sich vollständig. Mit KOH gekocht, zeigt sie keine Ammoniakreaktion. Die Molybdänsäure war somit chemisch rein. Die Analyse des Natriumsilikats, welches in grofsen, schön ausgebildeten, wenig verwitterten Krystallen vorlag, ergab, dafs es der Formel $Na_2SiO_3.9H_2O$ entsprach. Beide Präparate wurden aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum bezogen.

eingedampft. Aus der fast sirupösen Lösung scheidet sich ein Natriumsalz in grofsen gelben Krystallen anscheinend des monoklinen Systems aus.

Ein Tropfen dieser stark konzentrierten Lösung, auf einem Objektträger dem freiwilligen Verdunsten ausgesetzt, läfst unter dem Mikroskop zwei Arten von Krystallen erkennen. Die eine Art bildet faserige Nadeln, die zweite scharf umgrenzte Säulen von domatischer Endigung. Um sich nun zu überzeugen, ob in der That die Lösung zwei verschiedene Salze enthält, wurde, noch bevor das Natriumsalz auskrystallisierte, in einem Teil der Lösung das Verhältnis von

$$Na_2O:SiO_2:MoO_3$$

bestimmt. In 3.379 g Trockensubstanz wurden gefunden:

0.1698 g Na_2O,
0.0928 g SiO_2 und
2.547 g MoO_3 (Differ.).

Diese Zahlen entsprechen dem Verhältnis von $Na_2O:SiO_2:MoO_3 = 2:1:12$.

Die bei der Analyse des auskrystallisierten Salzes gefundenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengefafst:

Angew. Substanz g	Es wurden gefunden:								
	H_2O g	H_2O %	MoO_3 g	MoO_3 %	Na_2SO_4 g	Na_2O %	SiO_2 g	SiO_2 %	MoO_3 % (Diff.)
1.8608	0.3052	16.89	1.36	75.27	0.211	5.10	0.0501	2.77	75.24
1.6908	0.2856	16.87	1.2708	75.16	0 1974	5.01	0.047	2.78	75.35
1.544	0.2604	16.86	1.159	75.07	0.1521	5.23	0.0408	2.64	75.27
1.4923	0.252	16.89	1.119	74.99	0.1448	5.15	0.039	2.62	75.34

Diese Werte führen zur Formel:

$$2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.21H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden (Mittel):
$2Na_2O$ =	124	5.24 %	5.18 %
SiO_2 =	60	2.62	2.63
$12MoO_3$ =	1728	75.46	75.03
$21H_2O$ =	378	16.50	16.87
	2290	100.00 %	99.71 %

Da sowohl die Lösung als auch die sämtlichen Anschüsse bei der Analyse immer dieselben Werte ergaben, ist kein Grund vorhanden anzunehmen, dafs in der Lösung zwei ihrer Zusammensetzung nach verschiedene Salze vorhanden sind, sondern vielmehr scheint hier ein Fall von Dimorphismus beim Natriumsalz vorzuliegen, wenn man nicht annehmen will, dafs zwei Salze von verschiedenem Wassergehalt vorlägen. Das nadelförmige Salz wurde auch zufällig aus einer mit Molybdänsäure nicht ganz abgesättigten Natriumsilikatlösung in geringen Mengen erhalten. Nur eine Analyse wurde von dem nadelförmigen Salze ausgeführt, die aber nicht zuverlässig genug ist, um hier angeführt zu werden. — Das Natriumsilikomolybdat ist sehr leicht in Wasser löslich, aus welchem es ohne Zersetzung umkrystallisiert werden kann. An der Luft verwittert es leicht und wird matt.

Der von mir zum ersten Male angestellte Absättigungsversuch von Natriumsilikat mit Molybdäntrioxyd führt somit zu einem Kieselmolybdat, das ein gleiches Verhältnis der Säuren (1 : 12) aufweist, wie die Marignac'schen Kieselwolframate.

Marignac stellte letztere durch Absättigung von heifsen Alkaliparawolframatlösungen mit gallertiger Kieselsäure dar. Der Gedanke lag nahe, den Versuch zu machen, auf analogem Wege — durch Absättigung von heifsen Alkaliparamolybdatlösungen mit Kieselgallerte — die Kieselmolybdate 1 : 12 zu gewinnen. Allein die von mir nach dieser Richtung hin angestellten Versuche ergaben ein negatives Resultat und bestätigten die Richtigkeit der Angaben von Parmentier,[1] dafs Alkaliparamolybdate, im Gegensatz zu den entsprechenden Wolframaten, gallertige Kieselsäure nicht angreifen. Trägt man hingegen Kieselgallerte in eine heifse salpetersäurehaltige Alkaliparamolybdatlösung ein, so löst sich die Kieselsäure allmählich auf; in dem Mafse, wie das Molybdat die Kieselgallerte aufnimmt, färbt sich die Flüssigkeit immer mehr und mehr intensiv gelb. Aus diesen Lösungen krystallisieren die Verbindungen $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ aus. Das ist die Darstellungsmethode der Silikomolybdate 1 : 12 von Parmentier.[2]

Bislang ist nur noch eine Methode zur Gewinnung dieser Körper bekannt, nämlich die Gibbs-Péchard'sche.[3] Vermengt man

[1] Parmentier, l. c., S. 7.
[2] Parmentier, l. c.
[3] Péchard, l. c.; Gibbs, l. c.

nach diesen Forschern eine Alkaliparamolybdatlösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure, so entsteht eine gelb gefärbte Lösung, aus der gleichfalls eine Alkaliverbindung der Reihe $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ gewonnen werden kann. Die zwei zuletzt erwähnten Methoden — die von PARMENTIER und die GIBBS-PÉCHARD'sche — besitzen aber eine gewisse Schattenseite: mit ihrer Hilfe können nur die in Wasser schwer löslichen Verbindungen, wie z. B. das Ammoniumsalz, nicht aber die in Wasser leicht löslichen Körper, wie beispielsweise das Kalium- und Natriumsalz, chemisch rein auf direktem Wege gewonnen werden.

So erhielt PARMENTIER bei einem Versuche, das Kaliumsalz aus einer salpetersäurehaltigen Kaliumparamolybdatlösung und gallertiger Kieselsäure zu gewinnen, ein Doppelsalz von Kaliumsilikomolybdat und Kaliumnitrat.[1]

PÉCHARD[2] stellte fest, daſs aus einer Kaliumparamolybdatlösung, die mit Kieselfluorwasserstoffsäure vermengt wird, ein mit Fluoroxymolybdat verunreinigtes Silikomolybdat sich ausscheidet. Zur Reindarstellung der verschiedenen Salze der Reihe

$$2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

konnte bei den zuletzt erwähnten Methoden nur das Ammoniumsalz in Betracht kommen, welches aber wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser als sehr ungeeignet für diese Zwecke betrachtet werden muſs. Wie umständlich auch die Gewinnung der verschiedenen Salze ist, geht beispielsweise aus der Darstellung des Kaliumsalzes nach der Methode von PARMENTIER[3] hervor.

PARMENTIER führte zunächst das Ammoniumsalz mit Hilfe von Quecksilberoxydulnitrat in das entsprechende Quecksilberoxydulsalz über, stellte durch Behandlung des letzteren mit berechneten Mengen Salzsäure die freie Säure her und gewann endlich aus dieser und aus Chlorkalium das Kaliumsalz. Eine direkte Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Hilfe von Chlorkalium in das entsprechende Kaliumsilikomolybdat führt zu einer schlechten Ausbeute an Kaliumsalz, und ist deshalb kaum zu empfehlen.

Im Gegensatze zu dem Ammoniumsalz kann das nun nicht mehr schwer zu erhaltende, leicht lösliche Natriumsalz als ein vor-

---

[1] Vergl. l. c., S. 23.

[2] PÉCHARD, l. c.

[3] PARMENTIER, l. c., S. 27.

zügliches Ausgangsmaterial zur Gewinnung sämtlicher Salze der Reihe

$$2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$$
$$\text{bezw. } 2R''O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

gelten, was sich auch aus den nachstehenden Versuchen ergiebt.

B. Verhalten des Körpers $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.21H_2O$ gegen Chloride (bezw. Nitrate oder Sulfate) der Alkalien, Erden, Schwermetalle und organische Basen.

Das nun in grofsen Mengen leicht zu erhaltende, von mir zum ersten Male dargestellte Natriumsalz $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.21H_2O$ diente als Ausgangsmaterial zur Gewinnung einer grofsen Zahl von Verbindungen der Reihe

$$2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq \text{ bezw.}$$
$$2R''O.SiO_2.12MoO_3.aq.$$

So gewann ich durch Umsetzung dieses Salzes mit berechneten Mengen Chlorkalium[1] in schön ausgebildeten hexagonalen Prismen ein in Wasser leicht lösliches Kaliumsalz, welches an der Luft sehr leicht verwittert und bald den Glanz verliert. Die Salze des Ammoniums, Rubidiums, Caesiums und Thalliums wurden gleichfalls auf dem Wege der doppelten Umsetzung aus dem Natriumsalz und den entsprechenden Chloriden erhalten, bilden aber, wie auch Parmentier[2] vor mir gefunden hat, schwer lösliche Pulver. Durch ein besonderes Krystallisationsvermögen zeichnen sich die von mir auf analogem Wege erhaltenen Salze des Baryums, Strontiums und Calciums aus, welche aber gleich dem Kalium- und Natriumsalz in Wasser leicht löslich sind und, der Luft ausgesetzt, bald einen Teil ihres Krystallwassers verlieren und matt werden. Aus den Sulfaten des Nickels, Kobalts, Cadmiums und dem Natriumsilikomolybdat wurden gleichfalls auf dem Wege der doppelten Umsetzung als schön krystallisierte Körper die entsprechenden Kieselmolybdate gewonnen. Mit organischen Basen, wie mit Anilin, Pyridin, Chinolin

[1] Es ist bemerkenswert, dafs Natriumsilikomolybdat sich gegen Kaliumnitrat anders verhält als gegen Chlorkalium. Bei einem Versuch, ein dem Natriumsilikomolybdat analoges Kaliumsalz mittels Umsetzung des letzteren mit KNO_3 zu erhalten, gelangte ich zu einem Doppelsalze von Kaliumsilikomolybdat mit KNO_3, welches aber auf seine genaue chemische Zusammensetzung nicht untersucht worden ist.

[2] Parmentier, l. c., S. 30—31.

u. s. w. giebt das Natriumsalz gelbe in Wasser schwer lösliche Pulver.

Die Farbe fast sämtlicher von mir durch doppelte Umsetzung erhaltenen Kieselmolybdate ist gelb; eine Ausnahme bildet das als schöner grüner Körper sich ausscheidende Nickelsalz, das prachtvoll rot gefärbte Kobaltsalz und das schwach rosa schimmernde Mangansalz.

Von den hier beschriebenen Körpern wurden nur die Salze des Kaliums, Magnesiums, Baryums und Calciums der Analyse unterworfen, aus welcher sich folgende Formeln berechnen lassen:

$2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O$,[1]
$2MgO.SiO_2.12MoO_3.30H_2O$,
$2BaO.SiO_2.12MoO_3.24H_2O$,
$2CaO.SiO_2.12MoO_3.24H_2O$.

Analysenergebnisse des Kaliumsalzes.

Zur Analyse wurden drei Proben angewandt: in der einen wurde die Kieselsäure und das Kalium (als K_2SO_4) bestimmt. Im K_2SO_4 wurde aufserdem die Schwefelsäure als $BaSO_4$ ermittelt, um die Sicherheit zu haben, dafs kein Kaliumnatriumsalz vorlag. In einer zweiten Probe wurde mittels Quecksilberoxydulnitrat die Kieselmolybdänsäure als Quecksilberoxydulsalz quantitativ ausgefällt und im Filtrat die Bestimmung des Kaliums als K_2SO_4 ausgeführt; endlich stellte ich in einer dritten Probe titrimetrisch den Gehalt an MoO_3 fest:

Erste und zweite Probe:

Angew. Substanz g	Gefunden:					
	SiO_2 g	SiO_2 %	K_2SO_4 g	K_2O %	$BaSO_4$ g	K_2O %
1.184	0.0312	2.63	0.1818	8.30	0.2439	8.20
1.1205	0.0316	2.62	0.1861	8.35	—	—
1.0684	—	—	0.1702	8.61	0.2298	8.67

Dritte Probe:

Angew. Substanz g	Anz. verb. ccm Thios.	Titer des Thios.	Gef. MoO_3 %
0.2277	24.98	6.958	76.33
0.2080	22.80	—	76.27

[1] PARMENTIER hat dieses Salz mit einem anderen Wassergehalte erhalten: $2K_2O.SiO_2.12MoO_3.14H_2O$ (vergl. Thèses u. s. w., S. 23).

Der Wassergehalt wurde gleichfalls direkt bestimmt (vergl. Verhalten des Kaliumsilikomolybdats bei erhöhter Temperatur).

Die Werte führen zur Formel:

$$2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden (Mittel):
$2K_2O$ =	188	8.30 %	8.45 %
SiO_2 =	60	2.65	2.62
$12MoO_3$ =	1728	76.32	76.30
$16H_2O$ =	288	12.73	12.34
	2264	100.00 %	99.71 %

Analysenergebnis des Magnesiumsalzes.

In einem Teile wurde das Wasser, die Kieselsäure und das Magnesium (als Magnesiumpyrophosphat) bestimmt:

Angew. Substanz g	Gefunden:					
	H_2O g	H_2O %	SiO_2 g	SiO_2 %	$Mg_2P_2O_7$ g	MgO %
1.2648	0.2842	22.48	0.032	2.53	0.1204	3.45
1.2343	0.2784	22.57	—	—	—	—
1.1326	—	—	0.029	2.56	—	—

In einem zweiten Teile wurde maſsanalytisch der Gehalt an MoO_3 festgestellt:

Angew. Substanz g	Anz. verbr. ccm Thios.	Titer des Thios.	Gef. MoO_3 %
0.2212	22.85	6.916	71.44
0.2159	22.28	—	71.38

Aus diesen Werten ergiebt sich die Formel:

$$2MgO.SiO_2.12MoO_3.30H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden (Mittel):
$2MgO$ =	80.6	3.35 %	3.45 %
SiO_2 =	60	2.49	2.54
$12MoO_3$ =	1728	71.74	71.41
$30H_2O$ =	540	22.42	22.52
	2408.6	100.00 %	99.92 %

Analyse des Baryumsalzes.

In einem Teile wurde das Wasser, die Kieselsäure und das Baryum (als $BaSO_4$) ermittelt:

Angew. Substanz g	Gefunden:						
	H_2O g	H_2O %	SiO_2 g	SiO_2 %	$BaSO_4$ g	BaO %	MoO_3 % (Diff.)
1.1262	0.2072	16.42	0.0292	2.59	0.2318	12.09	68.90
1.058	0.1735	16.40	0.027	2.55	0.1943	12.06	68.99

In einem zweiten Teile wurde der Gehalt an MoO_3 maſsanalytisch festgestellt:

Angew. Substanz g	Anz. verbr. ccm Thios.	Titer des Thios.	Gef. MoO_3 %
0.2511	24.80	6.916	68.31
0.2274	22.40	—	68.13
0.2226	22.10	—	68.66

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$2BaO.SiO_2.12MoO_3.24H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden (Mittel):
2 BaO =	306	12.11 %	12.07 %
SiO_2 =	60	2.38	2.57
12 MoO_3 =	1728	68.40	68.94
24 H_2O =	432	17.10	16.42
	2526	100.00 %	100.00 %

Analysenergebnis des Calciumsalzes.

In einem Teile wurde der Gehalt an H_2O, CaO und SiO_2 festgestellt:

Angew. Substanz g	Gefunden:					
	H_2O g	H_2O %	SiO_2 g	SiO_2 %	CaO %	MoO_3 % (Diff.)
1.663	0.2124	18.31	0.027	2.31	5.03	74.38
1.0532	0.1938	18.40	0.0258	2.45	5.00	74.15

In einem zweiten Teile wurde der Gehalt an MoO_3 titrimetrisch bestimmt:

Angew. Substanz g	Anz. verbr. ccm Thios.	Titer des Thios.	Gef. MoO_3 %
0.2706	29.10	6.916	74.37
0.2748	29.60	—	74.49

Diese Werte führen zur Formel:

$$2CaO.SiO_2.12MoO_3.24H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden (Mittel):
$2CaO$ =	112	4.80 %	5.01 %
SiO_2 =	60	2.57	2.38
$12MoO_3$ =	1728	74.10	74.30
$24H_2O$ =	432	18.53	18.35
	2332	100.00 %	100.04 %

C. Verhalten des Körpers $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ gegen Silbernitrat.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des Körpers $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ gegen Silbernitrat. Während die Umsetzung dieses Natriumsalzes mit den Chloriden der Alkalien und Erdalkalien durchweg zu Körpern der Reihe $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ bezw. $2R''O.SiO_2.12MoO_3.aq$ geführt hat, verlief die Reaktion bei einer analogen Behandlung dieses Natriumsalzes mit Silbernitrat, je nach den Versuchsbedingungen, verschieden.

Vermengt man verdünnte Lösungen (die Silbernitratlösung wird in die Kieselmolybdatlösung gegossen) von 1 Mol. Natriumsilikomolybdat und 4 Mol. Silbernitrat, so bleibt die Mischung zunächst klar. Engt man sie bei einer Temperatur von 45—50° C. ein, so scheidet sich alsbald ein voluminöser Niederschlag aus, welcher, unter dem Mikroskop betrachtet, amorph erscheint. Mit Wasser gekocht, zersetzt sich dieser Niederschlag unter reichlicher Ausscheidung von Kieselsäure, in Ammoniak ist er löslich; mit Salzsäure versetzt, scheidet er Chlorsilber ab. Der Niederschlag wurde zwischen Fliefspapier getrocknet; es blieb ein weifses, amorphes Pulver zurück in so geringen Mengen, dafs es zu einer Analyse nicht ausreichte. Die klare intensiv gelbe Lösung schied nun nach längerem Stehen gelbe glasglänzende Krystalle aus, denen oft kleine rubinrote Körper beigemengt waren. Das gelbe Salz war in einer zur Analyse genügenden Menge vorhanden, dagegen konnte das rubinrote, da es in sehr geringen Quantitäten vorlag, einer Analyse nicht unterworfen werden. Die Ergebnisse der Analyse des gelben Silbersalzes:

Angew. Substanz g	Gefunden:					
	H_2O g	H_2O %	SiO_2 g	SiO_2 %	AgCl g	Ag_2O %
0.85	0.0642	8.78	0.0213	2.51	—	—
0.923	0.0809	8.76	0.0234	2.54	—	—
0.915	—	—	—	—	0.2100	18.56
0.6352	—	—	—	—	0.1461	18.60

Aus diesen Werten ergiebt sich die Formel:

$$2\,Ag_2O.SiO_2.12\,MoO_3.12\,H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden (Mittel):
$2\,Ag_2O$ =	462	18.74 %	18.58 %
SiO_2 =	60	2.43	2.51
$12\,MoO_3$ =	1728	70.07	70.07
$12\,H_2O$ =	216	8.76	8.76
	2464	100.00 %	99.94 %

Fügt man hingegen zu einer konz. Lösung von Silbernitrat eine ebensolche von Natriumsilikomolybdat, dann scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag aus, welcher anfangs amorph, nach kurzer Zeit krystallinisch wird.

Die Analyse dieses Salzes führt merkwürdigerweise zu anderen Resultaten:

Angew. Substanz g	Gefunden:					
	H_2O g	H_2O %	SiO_2 g	SiO_2 %	AgCl g	Ag_2O %
0.635	0.058	9.13	0.0129	2.02	—	—
0.6811	—	—	—	—	0.2502	29.7

Diese Werte entsprechen annähernd der Formel:

$$4\,Ag_2O.SiO_2.12\,MoO_3.15\,H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$4\,Ag_2O$ =	924	30.99 %	29.70 %
SiO_2 =	60	2.01	2.02
$12\,MoO_3$ =	1728	57.95	59.15
$15\,H_2O$ =	270	9.05	9.13
	2982	100.00 %	100.00 %

D. Verhalten der Körper $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.21H_2O$ und $2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O$ gegen Salzsäure, oder die Darstellung der Verbindungen $1.5R_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$; (R = K, Na).

Es wurden die Salze $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.21H_2O$ und $2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O$ mit wechselnden Mengen Salzsäure sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme behandelt und zwar, um zu versuchen, ob nicht auf diesem Wege eine allmähliche Abspaltung eines Teiles der Base zu erzielen sei. Wir setzten voraus, dafs durch Behandlung der genannten Körper mit berechneten Mengen Salzsäure es gelingen müfste, Verbindungen von der Zusammensetzung:

$$1.5R_2O.0.5H_2O —, R_2O.H_2O —$$

und

$$0.5R_2O.1.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

zu erhalten. Diese Voraussetzung haben die Versuche nur zum Teil bestätigt: beim Natriumsalz wie beim Kaliumsalz gelang es, durch Behandlung mit verschiedenen Mengen Salzsäure, nur eins der erwähnten sauren Salze in Form matter, gelber Täfelchen darzustellen, nämlich das Salz:

$$1.5R_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.aq; (R = K, Na).$$

Bei der Behandlung von 1 Mol. $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ mit 2 Mol. Salzsäure gelangt man zu keinem positiven Resultate: das normale[1] Salz krystallisiert wieder aus. Läfst man aber auf 1 Mol. des normalen Natrium- bezw. Kaliumsalzes 4, 6 bis 8 Mol. Salzsäure einwirken, so nimmt man beim Einengen der Lösung dieser Körper zunächst eine Trübung wahr, worauf nach kurzer Zeit in matten schwefelgelben Täfelchen das Salz:

$$1.5R_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

schön ausgebildet in der Lösung zu bemerken ist. Mehr als 8 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. des $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ wirkt beim längeren

---

[1] Wir bezeichnen die Salze der Reihe

$$2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

als normale, weil sie sich als solche bei physikalisch-chemischer Untersuchung gezeigt haben.

Stehen zersetzend auf das Kieselmolybdat ein, wobei sich das Kaliumsalz im allgemeinen widerstandsfähiger gegen Salzsäure zeigt als das analoge Natriumsalz.

Bei der Behandlung von 1 Mol.

$$2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.21H_2O$$

mit 4 Mol. Salzsäure krystallisierte ein Körper, dessen Analyse folgende Werte ergab:

Angew. Substanz g	Gefunden:						
	H_2O g	H_2O %	SiO_2 g	SiO_2 %	NaCl g	Na_2O %	MoO_3 % (Diff.)
0.9782	0.1426	14.92	0.0294	3.00	0.08	4.34	77.75

Diese Werte führen nur annähernd zur Formel:

$$1.5Na_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.16.5H_2O.$$

Dieses saure Salz wurde in gröfseren Mengen und in reinem Zustande bei der Behandlung von 1 Mol. des normalen Natriumsalzes mit 6 Mol. Salzsäure erhalten. Das unter diesen Bedingungen gewonnene Produkt zeigte bei der Analyse folgende Werte auf:

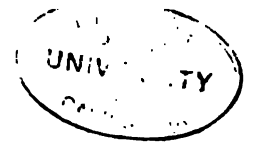
Angew. Substanz g	Gefunden:						
	H_2O g	H_2O %	SiO_2 g	SiO_2 %	NaCl g	Na_2O %	MoO_3 % (Diff.)
1.0656	0.1514	14.21	0.0306	2.87	0.0852	4.24	78.68
1.134	0.1609	14.19	0.0323	2.85	0.0902	4.22	78.74
1.327	0.7891	14.25	0.0479	2.86	0.1055	4.22	78.67

Diese Werte stimmen gut überein mit der Formel:

$$1.5Na_2O.SiO_2.12MoO_3.17H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$1.5Na_2O$ =	93	4.25 %	4.23 %
SiO_2 =	60	2.74	2.85
$12MoO_3$ =	1728	79.02	78.70
$17H_2O$ =	306	13.99	14.20
	2187	100.00 %	99.98 %

Beim Kaliumsalz verliefen die Versuche, wie bereits erwähnt, ganz analog.



Analysenergebnisse.

Angew. Substanz g	Gefunden:					
	H_2O g	H_2O %	SiO_2 g	SiO_2 %	KCl g	K_2O %
1.049	—	—	0.0292	2.78	0.1126	6.78
1.1728	—	—	0.0323	2.75	0.1192	6.42
1.0406	0.1272	11.72	—	—	—	—

Angew. Substanz g	Anz. verbr. ccm Thios.	Titer des Thios.	Gef. MoO_3 %
0.2336	26.70	6.916	79.04
0.2482	27.80	—	79.06

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$1.5K_2O.SiO_2.12MoO_3.14H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:
$1.5K_2O$ =	141	6.46 %	6.60 %
SiO_2 =	60	2.75	2.76
$12MoO_3$ =	1728	79.23	79.05
$14H_2O$ =	252	11.56	11.72
	2181	100.00 %	100.13 %

E. Darstellung der Salze $1.5R_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ ($R = K, Na$) nach zwei anderen Methoden.

Nachdem es uns gelungen war, durch Abspaltung von Basis in den Salzen:

$$2Na_2O\text{— und } 2K_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

nur Körper von der allgemeinen Formel:

$$1.5R_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

herzustellen, aber keine von minderem Gehalt an Basis, war es von Interesse zu untersuchen, ob letztere nicht nach folgenden Methoden zu erhalten wären:

1. Aus freier Säure und berechneten Mengen des normalen Natrium- bezw. Kaliumsilikomolybdats und

2. Aus freier Säure und berechneten Mengen RNO_3 bezw. RCl ($R = K, Na$).

1. Eine äquimolekulare Lösung der freien Säure und des entsprechenden Kaliumsalzes wurde bei einer Temperatur von 45—50° C. eingedampft. Nach kurzer Zeit trat teilweise Zersetzung ein, die Wandungen des Gefäfses bedeckten sich mit einer weifsen Kruste, die in so geringem Mafse vorhanden war, dafs sie keiner Analyse unterworfen werden konnte. Aus der trüben Lösung krystallisierte das Salz:

$$1.5K_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.13.5H_2O$$

aus.

Angew. Substanz g	Gefunden:					
	H_2O g	H_2O %	SiO_2 g	SiO_2 %	KCl g	K_2O %
1.519	0.181	11.91	0.0439	2.89	0.153	6.35

2. 1 Mol. der freien Säure wurde mit 2 Mol. KNO_3 vermengt: es krystallisierte auch in diesem Falle in gröfseren Mengen neben freier Säure das Salz $1.5K_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.13.5H_2O$.

Beim Natriumsalz verliefen die Versuche ganz analog.

F. Verhalten des Salzes $1.5K_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ gegen Silbernitrat.

Zu einer verdünnten Lösung des sauren Kaliumsalzes wurde eine ebensolche von 3 Mol. Silbernitrat hinzugefügt. Die Lösung blieb klar, und beim Einengen schied sich in sehr geringer Menge ein voluminöser Niederschlag aus, von dem die Lösung durch Filtrieren befreit wurde. Aus der nun klaren Flüssigkeit erhielt ich beim längeren Stehenlassen derselben gelbe glasglänzende Krystalle, welche an den Gefäfswandungen fest hafteten. Der zweite Anschufs war mit einem rubinroten Silbersalze vermengt. Als dritter Anschufs krystallisierte in schön ausgebildeten Oktaëdern fast reines rubinrotes Silbersalz. Das gelbe Silbersalz ist in kaltem Wasser, wenn auch schwer, doch löslich, das rote fast unlöslich. Die beiden Salze konnten somit mittels kalten Wassers von einander getrennt werden.

Wir müssen uns vorläufig mit der Veröffentlichung der Zusammensetzung des gelben Silbersalzes begnügen, da noch keine zuverlässige Analyse des roten Silbersalzes vorliegt.

Ergebnisse bei der Analyse des gelben Silbersalzes.[1]

Angew. Substanz g	Gef. H_2O g	Gef. H_2O %	Die berechneten g Chlor aus der Gewichtsdifferenz bei der Reduktion im H-Strom	Das gef. Chlor entspricht Ag_2O %	Gef. SiO_2 g	Gef. SiO_2 %
1.0418	0.0684	8.30	0.047	14.68	0.027	2.59
0.9754	0.0817	8.38	—	—	0.0257	2.63
0.5284	—	—	0.0952 (AgCl)	14.58	—	—

Diese Ergebnisse stimmen überein mit der Formel:

$$1.5\,Ag_2O.SiO_2.12\,MoO_3.11\,H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden (Mittel):
$1.5\,Ag_2O$ =	346.5	14.85 %	14.63 %
SiO_2 =	60	2.57	2.61
$12\,MoO_3$ =	1728	74.09	74.42 (Diff.)
$11\,H_2O$ =	198	8.49	8.34
	2232.5	100.00 %	100.00 %

G. Verhalten der Salze $2R_2O.SiO_2.12MoO_3$.aq gegen Alkalien.

Folgende Betrachtungen veranlaſsten uns zur Aufnahme des Studiums über das Verhalten der Salze $2R_2O.SiO_2.12MoO_3$.aq gegen Alkalien:

1. Das Vorhandensein eines Quecksilbersalzes $4Hg_2O.SiO_2.12MoO_3$ (von Parmentier[2] erhalten) und eines Silbersalzes $4Ag_2O.SiO_2.12MoO_3$.aq (neu dargestellt) legte den Gedanken nahe, daſs möglicherweise die Alkaliverbindungen $2R_2O.SiO_2.12MoO_3$.aq Salze einer achtbasichen Säure seien, und daſs sie deshalb durch Behandlung mit Na_2CO_3 bezw. K_2CO_3 Verbindungen $2.5R_2O.1.5H_2O$—, $3R_2O.H_2O$—, $3.5R_2O.0.5H_2O$ und $4R_2O.SiO_2.12MoO_3$.aq geben könnten.[3]

2. Die Alkalien wirken bei den komplexen Verbindungen des Molybdäns und Wolframs oft auch in anderem Sinne ein: Sie bewirken eine Abspaltung eines Teils der Molybdän- bezw. Wolframsäure und führen somit zu Verbindungen mit einem geringeren

[1] Über die angew. Methode der Analyse dieses Salzes vergl. S. 37.

[2] Parmentier, l. c., S. 27.

[3] Das war noch umsomehr wahrscheinlich, als ja Marignac von den analogen Kieselwoltramaten thatsächlich zwei Reihen erhalten hat:

$2R_2O.2H_2O$ — und $4R_2O.SiO_2.12WoO_3$.aq.

Gehalt an RO_3 (R = Mo, Wo). Es war also nicht ausgeschlossen, dafs auf diesem Wege beispielsweise die den Kieselwolframaten $SiO_2.10\,WoO_3$ analogen Kieselmolybdate erhalten werden können.

Zunächst wurden äquimolekulare kalt gesättigte Lösungen von Natriumsilikomolybdat und Natriumkarbonat vermengt. Da nach längerem Stehenlassen der Lösung aus letzterer kein Salz auskrystallisierte, so wurde diese auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Es schied sich alsbald Kieselsäure aus, und in der Mutterlauge fand sich ein Körper vor, der, unter dem Mikroskop betrachtet, farblose Nadeln zeigte. Ein Teil dieses Salzes wurde auf porösen Thon gebracht und mit etwas Wasser befeuchtet; das Salz, anfänglich gelb gefärbt, erschien bald schneeweifs.

Schon wegen der Schwerlöslichkeit in Wasser und der Krystallform konnte man fast mit Bestimmtheit voraussetzen, dafs nur Natriumtrimolybdat vorlag. Allein die zunächst qualitativ unternommene Untersuchung ergab bei dieser Verbindung einen geringen Gehalt an Kieselsäure, von der nicht feststand, ob sie mit dem Molybdat ein Gemenge oder eine chemische Verbindung bildete. Die quantitative Analyse bestätigte unsere ursprüngliche Voraussetzung vollständig: die Menge der im ersten Anschufs enthaltenen Kieselsäure war so gering, dafs sie quantitativ nicht bestimmt werden konnte, und der analytische Befund sprach für die Formel:

$$Na_2O.3\,MoO_3.7\,H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
Na_2O	10.00 %	10.10 %
MoO_3	69.67	69.75
H_2O	20.33	20.25 (Diff.)
	100.00 %	100.00 %

Im zweiten Anschufs war keine Kieselsäure mehr vorhanden.

Bei der Behandlung von 1 Mol. $2\,Na_2O.SiO_2.12\,MoO_3.aq$ mit 2 Mol. Natriumkarbonat zerfiel das Silikomolybdat quantitativ in Trimolybdat und Kieselsäure, während bei dem ersten Versuche neben Trimolybdat unzersetztes Silikomolybdat sich ausschied. Der Reaktionsverlauf war offenbar folgender:

$$2\,Na_2O.SiO_2.12\,MoO_3 + 2\,Na_2CO_3 = 4(Na_2O.3\,MoO_3) + SiO_2 + 2\,CO_2.$$

Beim Kaliumsilikomolybdat

$$2\,K_2O.SiO_2.12\,MoO_3.aq$$

verliefen die Versuche ganz analog.

H. Behandlung von Alkalisilikat mit verschiedenen Mengen Molybdäntrioxyd (weniger als zur Absättigung von Na_2SiO_3 mit MoO_3 nötig ist).

Durch Behandlung von $Na_2SiO_3.9H_2O$ mit Mengen Molybdänsäure, die geringer waren als das Verhältnis $SiO_2 : 12MoO_3$ verlangt, konnten wir keine an Molybdänsäure ärmeren Verbindungen als die 1 : 12 Salze erhalten. Diese Versuche ergaben also ein negatives Resultat. Bei der Behandlung von 1 Mol. Natriumsilikat mit 10, 8, 6 u. s. w. Molekülen Molybdänsäure krystallisierte neben dem $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ hauptsächlich Trimolybdat mit anderen Molybdaten vermengt aus.

Diesem Teile wollen wir noch anschliefsen:

I. Eine neue Darstellungsmethode der freien Kieselmolybdänsäure $2H_2O.SiO_2.12MoO_3.30H_2O$.[1]

Nach der Entdeckung der Kieselwolframsäure von Marignac suchte Debray auch eine Phosphormolybdänsäure darzustellen, was ihm durch Einwirkung von Königswasser auf Ammoniumphosphormolybdat auch gelungen ist. Derselbe Weg zur Darstellung der Kieselmolybdänsäure wurde zunächst von Parmentier eingeschlagen, aber ohne Erfolg, denn Königswasser zerstört diese beim Entstehen mit Leichtigkeit. Er wandte deshalb eine andere Methode an. Als Ausgangsmaterial diente ihm das Ammoniumsalz $2(NH_4)_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$, welches er durch Behandlung mit Quecksilberoxydulnitrat in das Quecksilberoxydulsalz der Kieselmolybdänsäure überführte, und aus letzterem ist es ihm gelungen, durch berechnete Mengen Salzsäure die freie Säure zu erhalten. Diese Methode besitzt aber viele Übelstände:

1. Fügt man etwas mehr Salzsäure hinzu, als es die Menge des vorhandenen Quecksilbers erfordert, so bildet sich leicht Königswasser, welches zersetzend auf die Kieselmolybdänsäure einwirkt.

2. Die vielen Umwege, welche man bei dieser Methode zu machen hat, verursachen eine geringe Ausbeute.

3. Die Kieselmolybdänsäure enthält aufserdem immer Spuren von Quecksilberoxydulnitrat, die man nur durch einige Schwefelwasserstoffblasen entfernen kann, welche indessen gleichzeitig eine teilweise Reduktion der Lösung bewirken.

---

[1] Parmentier hat diese Säure mit einem anderen Wassergehalte erhalten (vergl. Einleitung).

Wir versuchten deshalb eine andere Darstellungsmethode der freien Säure auszuarbeiten.

Für die bereits erwähnte freie Phosphormolybdänsäure giebt es nun aufser dem von Debray angewandten Verfahren noch zwei Darstellungsmethoden: eine von Finkener[1] und eine von Drechsel.[2] Die Methode von Finkener ist sehr einfach: bringt man Molybdänsäurehydrat mit Phosphorsäure zusammen und läfst die Lösung auf dem Wasserbade einengen, so scheidet sich in gelben Oktaëdern die Phosphormolybdänsäure $P_2O_5.24MoO_3.64H_2O$ aus. Kieselsäure wird aber durch Molybdänsäure gar nicht angegriffen. Dagegen hat sich die für die Darstellung der Phosphormolybdänsäure empfohlene Methode von Drechsel auch für die Darstellung der Kieselmolybdänsäure vorzüglich bewährt. Nach dieser scheidet sich, wenn man die mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in grofsem Überschufs versetzte Lösung irgend eines Salzes der Phosphormolybdänsäure mit Äther ausschüttelt, die freie Säure als schwere ölige Schicht in Äther gelöst aus. Nach der Verflüchtung des Athers kann die Säure aus einer wässerigen Lösung umkrystallisiert werden.

Ich verfuhr nun zwecks Darstellung der Kieselmolybdänsäure wie folgt: Zu der Lösung des Natriumsalzes $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.21H_2O$ wurde in der Kälte ein grofser Überschufs verdünnter Schwefelsäure (1:5) hinzugefügt. Die Lösung wurde dann in einen Scheidetrichter gebracht und mit so viel Äther vermengt, dafs nach dem Schütteln freier Äther zurückblieb. Im Scheidetrichter bildeten sich drei Schichten: die untere ölige Schicht war eine Lösung der freien Säure in Äther, die mittlere das Sulfat der Base mit Wasser und Äther vermengt, die obere wässeriger Äther. Die untere Schicht wurde von den anderen getrennt und mit viel Wasser vermengt. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde die wässerige Lösung bei einer Temperatur von ungefähr 45° C. eingeengt. Es krystallisierte die freie Säure in prachtvollen grofsen Krystallen aus.

Die Ergebnisse der Analyse führten zur Formel:

$$SiO_2.12MoO_3.32H_2O.$$

		Berechnet:	Gefunden:	
SiO_2 =	60	2.54 %	2.62 %	2.60 %
$12MoO_3$ =	1728	73.09	73.00	73.23
$32H_2O$ =	576	24.37	24.38	—
	2364	100.00 %	100.00 %	

[1] Finkener, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1638.
[2] Drechsel, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 1454.

Die freie Säure verhält sich Alkalien gegenüber analog den Alkalisalzen $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$: sie wird durch Alkalien zersetzt. Dafs die Alkalien eine Zersetzung der Kieselmolybdänsäure bewirken, hat auch PARMENTIER festgestellt. Aus berechneten Mengen der freien Säure und Chloriden bezw. Sulfaten kann man die Reihen:

$$2R_2O\text{- und } 1.5R_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

erhalten. Anilin, Pyridin und anderen organischen Basen gegenüber verhält sie sich analog dem normalen Natriumsalze: sie giebt mit diesen Basen gelbe krystallinische Niederschläge. Auch diese Eigenschaft der freien Säure hat bereits PARMENTIER beschrieben.

Zweiter Teil.

Die rein chemischen Untersuchungen der Kieselmolybdate $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ erlauben schon, manche Schlufsfolgerungen bezüglich ihrer Konstitution zu ziehen. Das Vorhandensein leicht löslicher Erdalkalisalze der allgemeinen Formel:

$$2R''O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

spricht dafür, dafs in der Kieselmolybdänsäure die Komponenten ein komplexes Ion bilden.

Noch offen aber bleibt die Frage in betreff der Basizität der Kieselmolybdänsäure. Es sind in dieser Beziehung folgende Fälle möglich.

1. Man könnte die Existenz nur einer achtbasischen Kieselmolybdänsäure annehmen, von der sich die Reihen:

1. $4R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$,
2. $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ und
3. $1.5R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$

ableiten liefsen.

In diesem Falle wären natürlich die Reihen 2. und 3. als saure Salze der Reihe 1. anzusprechen.

2. Man könnte annehmen, dafs zwei Kieselmolybdänsäuren vorhanden sind, eine acht- und eine vierbasische, was zu der Schlufsfolgerung führen würde, dafs nur die Verbindungen der Reihe 3. saure Salze sind.

3. Die Möglichkeit, dafs auch die dritte Reihe von einer dreibasischen Kieselmolybdänsäure abgeleitet werden könnte, ist auf Grund der Bildungsweise der letzteren ganz auszuschliefsen.

Die Lösung dieser Frage, sowie die Bestätigung der erwähnten Schlufsfolgerung in betreff der Ionen der Kieselmolybdänsäure, war nur von einer physikalisch-chemischen Untersuchung zu erwarten.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. JAHN bewegten sich die Untersuchungen dieser Frage in folgender Richtung:

1. Es wurde untersucht das Verhalten des Kaliumsalzes $2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O$ bei der Dialyse.

2. Von einer $^1/_n$ ($^1/_n = {}^2/_5, {}^1/_5 \ldots {}^1/_{1280}$) Normallösung der freien Säure des Salzes

$$2K_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

wurde die elektrische Leitfähigkeit bei T°C (T = 10, 20, 30, 40) bestimmt.

3. Von einer $^1/_n$ ($^1/_n = {}^2/_5, {}^1/_5 \ldots {}^1/_{1280}$) Normallösung der freien Säure und des Salzes

$$2K_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$$

wurde bei T°C (T = 10, 20, 30, 40) das spezifische Gewicht ermittelt.

4. Vom Natriumsalz $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ wurde nach der Methode von R. LÖWENHERZ das Molekulargewicht bestimmt.

5. Es wurde untersucht das Verhalten der Salze $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ und $1.5R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ bei erhöhter Temperatur.

A. Verhalten des Salzes $2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O$ bei der Dialyse.

Die Dialyse bei den Phosphorwolframaten[1] $3R_2O.P_2O_5.24WoO_3.aq$ zeigte, dafs die Phosphorwolframsäure in wässeriger Lösung eine immer weiter vor sich gehende Zersetzung erleidet, und zwar zerfällt sie in Phosphorsäure und Metawolframsäure, von welchen die erstere viel leichter durch die Membran dringt als die letztere. Mittels einer lang dauernden Dialyse gelingt es sogar, das kleine Quantum der Phosphorsäure von der Metawolframsäure zu trennen.

Die Kieselmolybdate $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ verhalten sich bei der Dialyse ganz anders: sie dissoziieren nicht im geringsten.[2] Die

[1] Vergl. SOBOLEW, Über einige phys. Eigensch. der Phosphor-12-Wolframsäure. *Z. anorg. Chem.* **12**, 16—38.

[2] Bei unendlicher Verdünnung tritt doch eine teilweise Zersetzung ein, was aus den Werten der elektr. Leitfähigkeit hervorgeht (vergl. dort).

Membran bewirkt nur eine teilweise Reduktion der Molybdänsäure, welche sich durch eine tiefblaue Färbung der Lösung kundgiebt.

Eine ziemlich verdünnte (ca. 5%ige) Lösung des Kaliumsalzes $2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O$ wurde der Dialyse unterworfen. Nach 24 Stunden wurde dieselbe unterbrochen und in der durchdiffundierten Lösung das Verhältnis von $K_2O:SiO_2:MoO_3$ bestimmt.

1.7819 g Trockensubstanz ergaben 0.056 g SiO_2 und 0.1782 g K_2O. Das Verhältnis der Anzahl Mol. K_2O zu der von SiO_2 läfst sich aus diesen Zahlen zu 2.031 und der von MoO_3 zu SiO_2 zu 11.52 berechnen.

Im Diffusat wurde also das Verhältnis von $K_2O:SiO_2:MoO_3$ annähernd dasselbe gefunden, wie in der ursprünglichen Substanz.

Dieses Verhalten des Kaliumsalzes spricht dafür, dafs im letzteren die Kieselsäure und Molybdänsäure ein komplexes Ion bilden, und dafs dieser Komplex in ziemlich verdünnten Lösungen noch beständig ist.

B. Das elektrische Leitvermögen einer $^1/_n(^1/_n = {}^2/_5, {}^1/_5, \dots {}^1/_{1280})$ Normallösung der freien Säure und des Salzes $2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O$ bei 10, 20, 30 und 40° C.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde nach der Methode von Kohlrausch in der von Ostwald gegebenen Anordnung bestimmt.

Ich benutzte ein Widerstandsgefäfs nach der von Arrhenius gegebenen Form. Um eine Verdampfung bei höherer Temperatur zu vermeiden, wurde in dem Widerstandsgefäfs die Lösung mit einer Schicht von Vaselinöl versehen.

In der folgenden Tabelle bezeichnen v die Anzahl Liter, in welchen ein Grammäquivalent aufgelöst war, $\mu_{(\alpha)}$ die molekulare Leitfähigkeit der freien Säure, $\mu_{(\beta)}$ die des Kaliumsalzes,

$$\Delta = 10^7\mu_{(\alpha)} - 10^7\mu_{(\beta)}.$$

Bei 10° C.

v	$10^7\mu_{(\alpha)}$	$10^7\mu_{(\beta)}$	Δ
2.5	215.9	61.05	154.85
5	230.7	68.65	162.05
10	244.45	72.73	171.72
20	257.6[illegible]	78.24	179.36
40	265.65	84.15	181.50
80	272.75	91.50	181.25
160	282.05	98.59	183.46
320	286.40	104.12	182.28
640	290.90	114.02	176.88
1280	295.22	—	—

Bei 20° C.

ν	$10^7 \mu_{(\alpha)}$	$10^7 \mu_{(\beta)}$	Δ
2.5	256.25	76.61	179.64
5	277.00	86.48	190.52
10	290.30	91.95	198.35
20	306.05	99.44	206.61
40	316.52	106.90	209.62
80	325.90	113.98	211.92
160	335.75	122.15	213.60
320	343.17	134.87	208.30
640	348.47	150.30	198.17
1280	—	—	—

Bei 30° C.

ν	$10^7 \mu_{(\alpha)}$	$10^7 \mu_{(\beta)}$	Δ
2.5	292	93.79	198.21
5	319.25	104.55	214.7
10	335.20	112 30	222.9
20	354.02	121.16	232.86
40	365.75	131.17	234.58
80	377.25	140.90	231.58
160	388.80	152.15	236.35
320	399.67	162.60	237.07
640	404.5	197.22	207.28
1280	421.25	—	—

Bei 40° C.

ν	$10^7 \mu_{(\alpha)}$	$10^7 \mu_{(\beta)}$	Δ
2.5	327.62	110.96	216.66
5	360.10	124.10	236.00
10	380.75	132.55	248.20
20	402.00	141.60	260.4
40	414.00	154.32	259.68
80	426.00	168.98	257.02
160	439.75	184.15	255.60
320	453.62	204.05	249.57
640	461.98	238.62	223.36
1280	482.60	—	—

Bis zu einer bestimmten Verdünnung merkt man, wie aus den angeführten Tabellen zu ersehen ist, ein gleichmäſsiges Anwachsen des Leitvermögens, sowohl bei dem Kaliumsalze wie bei der freien Säure.

Erst bei sehr verdünnten Lösungen macht sich ein plötzlich schnelleres Ansteigen der Leitfähigkeit bemerkbar, das bei Erhöhung der Temperatur noch mehr zu Tage tritt. Zweifelsohne zeigen die für das Leitungsvermögen gefundenen zu hohen Werte auf einen teilweisen Zerfall des Komplexes in starker Verdünnung hin, was höchstwahrscheinlich auf eine Verunreinigung des zur Verdünnung angewandten Wassers zurückzuführen ist. Bei einer $^1/_{1280}$-Normallösung dürften schon die unendlich geringen Mengen von Ammoniak, welches das destillierte Wasser von der Atmosphäre aufnimmt, zersetzend auf die Silikomolybdate einwirken. Das Studium des chemischen Verhaltens dieser Körper hat zur Genüge gezeigt, wie leicht Alkalien auf Silikomolybdate zersetzend einwirken.

Die direkte Bestimmung der Leitfähigkeit der angewandten Lösungen bei unendlicher Verdünnung war somit unmöglich. Die Gröſse $\mu_{1024}-\mu_{32}$ bei 25° C. für das Kaliumsalz (bezw. Natriumsalz) der Kieselmolybdänsäure, aus der sich nach Ostwald die Basizität der freien Säure ergeben würde, konnte deshalb nicht bestimmt werden.

Durch die Bestimmung des Leitvermögens der Silikomolybdate bei verschiedenen Temperaturen waren wir in den Stand gesetzt, auch den Einfluſs der Temperatur auf die Leitfähigkeit der untersuchten Verbindungen einer näheren Betrachtung zu unterwerfen. Sehr eingehend hat sich mit dieser Frage F. Kohlrausch[1] beschäftigt.

Bezeichnet man die molekulare Leitfähigkeit irgend eines Elektrolyten bei o^0 C. und t^0 C. mit μ_o und μ_t, so kann nach diesem Forscher auch für gröſsere Temperaturintervalle eine Gröſse aus der anderen mit genügender Genauigkeit interpoliert werden, nach der Formel

$$\mu_t = \mu_o (1 + \alpha t + \beta t^2).$$

In der That läſst sich auch, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, für das Kaliumsilikomolybdat das Leitvermögen bei 10, 20, 30 und 40° C. durch diese Formel darstellen.

[1] F. Kohlrausch, *Pogg. Ann.* **159**, 248; *Wied. Ann.* **6**, **19**.

m	Ber. $10^7 \mu_{10}$	Gef. $10^7 \mu_{10}$	Ber. $10^7 \mu_{20}$	Gef. $10^7 \mu_{20}$	Ber. $10^7 \mu_{30}$	Gef. $10^7 \mu_{30}$	Ber. $10^7 \mu_{40}$	Gef. $10^7 \mu_{40}$	$\mu_t = \mu_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$
$^2/_5$	61.01	61.01	77.13	76.61	93.79	93.79	110.96	110.96	$45.4 \; (1 + 0.03382 t + 0.000057 t^2$
$^1/_5$	68.65	68.65	86.08	86.48	104.55	104.55	124.1	124.1	$52.296 (1 + 0.03025 t + 0.000102 t^2$
$^1/_{10}$	72.73	72.73	92.36	91.95	112.3	112.3	132.55	132.55	$53.39 \; (1 + 0.03591 t + 0.0000287$
$^1/_{20}$	78.24	78.24	100.04	99.44	121.16	121.16	141.6	141.6	$55.76 \; (1 + 0.04093 t + 0.000061 t^2$
$^1/_{40}$	84.15	84.15	107.78	106.9	131.17	131.17	154.32	154.32	$60.283 (1 + 0.03979 t + 0.0000199$
$^1/_{80}$	91.5	91.5	115.07	113.98	140.9	140.9	168.98	168.98	$70.176 (1 + 0.02878 t + 0.0001605$
$^1/_{160}$	98.59	98.59	123.63	122.15	152.15	152.15	184.15	184.15	$77.03 \; (1 + 0.02573 t + 0.000226 t^2$
$^1/_{320}$	104.12	104.12	129.29	134.87	162.6	162.6	204.05	204.05	$78.10 \; (1 + 0.01487 t + 0.0004674$
$^1/_{640}$	114.02	114.02	153.32	150.3	197.22	197.22	238.62	238.62	$72.252 (1 + 0.0579 t - 0.000009 t^2$

In vorstehender Tabelle bezeichnen m die Anzahl der im Liter aufgelösten Grammäquivalente; μ_{10}, μ_{20}, μ_{30} und μ_{40} die molekularen Leitfähigkeiten bei 10, 20, 30, 40° C., α und β sind Temperaturkoëffizienten.

F. Kohlrausch zeigte auch, dafs für eine grofse Zahl von Elektrolyten die Koëffizienten α und β von gleicher Gröfsenordnung sind. Diese Gesetzmäfsigkeit läfst sich auch in folgender Form definieren: Für eine grofse Reihe von Elektrolyten ist μ_t / μ_{t_1} (unabhängig von der Verdünnung) = Konstans, d. h. das Verhältnis äquivalenter Leitfähigkeiten einer grofsen Anzahl von Elektrolyten bei zwei beliebigen Temperaturen t und t_1 ist, unabhängig von der Verdünnung, eine konstante Gröfse. Diese Gesetzmäfsigkeit zeigen auch die entsprechenden Werte der freien Säure:

Gr.-Äqu. pro Liter	$10^7 \mu_{10}$	$10^7 \mu_{20}$	$10^7 \mu_{30}$	$10^7 \mu_{40}$	$\frac{\mu_{10}}{\mu_{20}}$	$\frac{\mu_{10}}{\mu_{30}}$	$\frac{\mu_{10}}{\mu_{40}}$
$^1/_5$	233.7	277	319.25	360.10	0.843	0.732	0.650
$^1/_{10}$	244.45	290.3	335.2	380.75	0.842	0.729	0.642
$^1/_{20}$	257.6	306.05	354.02	402.00	0.842	0.728	0.641
$^1/_{40}$	265.65	316.52	365.75	414.00	0.839	0.726	0.642
$^1/_{80}$	272.75	325 9	377.75	426.00	0.837	0.723	0.640
$^1/_{160}$	282.05	335.75	388.8	439.75	0.840	0.725	0.641
$^1/_{320}$	286.40	343.17	399.67	453.62	0.835	0.717	0.631
$^1/_{640}$	290.9	348.47	404.5	461.98	0.835	0.719	0.629

C. Die Dichtigkeit einer $^1/_n$ ($^1/_n = {^2/_5}, {^1/_5} \ldots {^1/_{1280}}$) Normallösung der freien Kieselmolybdänsäure und des Kaliumsilikomolybdats $2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O$ bei T°C. (T = 10, 20, 30, 40).

Von den Lösungen, deren Leitvermögen ermittelt wurde, habe ich in üblicher Weise mittels des Pyknometers das spez. Gewicht bestimmt. Letzteres wurde aus der Formel

$$d = \frac{F}{W}[1 + (T - t)\gamma](Q - \delta) + \delta$$

berechnet.

In dieser Formel bezeichnen:

F . . . Gewicht der Lösung im Pyknometer,
W . . . Gewicht des Wassers bei T^0 C.,
T . . . Temperatur des Wassers,
t . . . Temperatur der Lösung,
γ . . . Kubischer Ausdehnungskoëffizient des Glases $= 0.000025$,
Q . . . Dichtigkeit des Wassers bei T^0 C.,
δ . . . Dichtigkeit der Luft während der Wägung;

es genügt in der Regel, den Wert

$$\delta = 0.0012$$

anzunehmen.

a) Dichtigkeit wässeriger Lösungen der freien Säure:

T	Dichtigkeit einer $^1/_n$-Normallösung							
	$^2/_5$	$^1/_5$	$^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{40}$	$^1/_{80}$	$^1/_{160}$	$^1/_{320}$
10	1.1447	1.0736	1.0384	1.0205	1.0116	1.0069	1.0049	1.0035
20	1.1423	1.0716	1.0367	1.0188	1.0098	1.0054	1.0033	1.0020
30	1.1387	1.0685	1.0339	1.0161	1.0072	1.0027	1.0006	0.99945
40	1.1341	1.0647	1.0303	1.0125	1.0038	0.9992	0.9963	0.9960

b) Dichtigkeit wässeriger Lösungen des Kaliumsalzes

$$2\,K_2O.SiO_2.12\,MoO_3.16\,H_2O.$$

T	Dichtigkeit einer $^1/_n$-Normallösung							
	$^2/_5$	$^1/_5$	$^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{40}$	$^1/_{80}$	$^1/_{160}$	$^1/_{320}$
10	1.1550	1.0771	1.0423	1.0797	1.008	1.0046	1.00196	1.0009
20	1.1526	1.0753	1.0406	1.0162	1.0063	1.0030	1.0005	0.9993
30	1.1485	1.0759	1.0383	1.0135	1.003	1.00022	0.9979	0.9966
40	1.1482	1.0724	1.0344	1.0098	0.9996	0.9967	0.9942	0.9920

In einer Abhandlung über die Dichtigkeit und die Ausdehnung von Salzlösungen zeigte G. I. W. Bremer,[1] daſs die Dichtigkeit d bei t^0 sich durch die Formel

$$d = d_0\,(1 - \alpha t - \beta t^2)$$

wiedergeben läſst.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **3**, 425.

d_0, α und β sind konstante Gröfsen, welche nur von der Konzentration der Lösung abhängen.

Für einige Verdünnungen des Kaliumsalzes berechnete ich die Konstanten d_0, α und β und fand eine nahezu volle Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten von d:

$^1/_n$-Norm.-Lösung	d_0	α	β
$^1/_n = ^2/_5$	1.15719	0.00001596	0.000000303
$^1/_n = ^1/_5$	1.0760	1642	6196
$^1/_n = ^1/_{10}$	1.0424	5118	6075
$^1/_n = ^1/_{20}$	1.01876	2767	4793

$^1/_n$	Spez. Gew. einer $^1/_n$-Normallösung bei:							
	10° C.		20° C.		30° C.		40° C.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$^2/_5$	1.1550	1.1550	1.1521	1.1526	1.1485	1.1485	1.1442	1.1442
$^1/_5$	1.0771	1.0771	1.0753	1.0753	1.0759	1.0759	1.0724	1.0724
$^1/_{10}$	1.0423	1.0423	1.0409	1.0406	1.0383	1.0383	1.0344	1.0344
$^1/_{20}$	1.0179	1.0179	1.0162	1.0162	1.0135	1.0135	1.0098	1.0098

D. Molekulargewichtsbestimmung des Salzes $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.21H_2O$ nach der Methode von R. Löwenherz.[1]

Die bisherigen Versuche, sowohl die chemischen wie die physikalisch-chemischen, haben es unzweifelhaft gemacht, dafs in den Verbindungen

$$2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq = R_4SiMo_{12}O_{40}.aq$$

die Gruppe $SiMo_{12}O_{40}$ als komplexes Anion auftritt. Die Frage bezüglich der Basizität der Kieselmolybdänsäure war aber noch immer nicht entschieden.

Eine Antwort auf diese Frage erwarteten wir von einer Molekulargewichtsbestimmung[2] des Natriumsalzes nach der Methode von R. Löwenherz.

[1] R. Löwenherz, *Zeitschr. phys. Chem.* 18, 75.

[2] Versuche, die Molekulargröfse der freien Säure zu ermitteln, durch die Bestimmung der Siedepunktserhöhung, welche sie in organischen Lösungsmitteln zeigen müfste, schlugen fehl. Die Kieselmolybdänsäure ist in Alkohol, Eisessig und Äther löslich, unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefel-

LÖWENHERZ hat zunächst festgestellt, daſs der Schmelzpunkt des Glaubersalzes durch Zusatz von Nichtelektrolyten, wie beispielsweise Harnstoff, proportional der zugefügten Menge des letzteren erniedrigt wird. Diese Beobachtung benutzte er zur Bestimmung der Molekulargröſse von Nichtelektrolyten.

Die durch Zusatz von Fremdkörpern zum Glaubersalz hervorgerufene Depression wurde nach der Methode von BECKMANN bestimmt. Bezeichnet man das Molekulargewicht des Fremdkörpers mit M, die angewandte Menge des Glaubersalzes mit G, die zugefügte Menge des Fremdkörpers mit F und die beobachtete Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes (Depression) mit D, so ergiebt sich nach den Versuchen von LÖWENHERZ, daſs

$$\frac{M\,G\,D}{100\,F} = \text{Konstans} = 32.6 \text{ (Mittel)}.$$

LÖWENHERZ versuchte nun, sich dieser Methode auch zur Bestimmung der Molekulargröſse von Elektrolyten zu bedienen, indem er Folgendes voraussetzte: „Löst man ein Natriumsalz, z. B. Chlornatrium, in reinem Wasser auf, so dissoziiert es sich in Na und Cl, und die Gefrierpunktserniedrigung ist infolgedessen fast doppelt so groſs. Hier liegt aber die Sache anders. Die beim Schmelzen des Glaubersalzes entstehende sehr konzentrierte Lösung enthält schon viel Na-Ionen, indem das Na_2SO_4 schon teilweise in Na + $NaSO_4$, bezw. in Na + Na + SO_4 zerfallen ist. Daher ist vorauszusehen, daſs z. B. das Chlornatrium sich hier nur wenig dissoziieren kann, und die aus der Schmelzpunktserniedrigung des Glaubersalzes berechneten Konstanten nur wenig von den bei Nichtelektrolyten gefundenen abweichen werden."

Durch die Versuche von R. LÖWENHERZ mit NaCl, Na_2CO_3 u.s.w. wurden, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, diese Voraussetzungen der Theorie vollständig bestätigt.

---

kohlenstoff. Die Löslichkeit der Säure in Alkohol konnte nicht als Methode zur Molekulargewichtsbestimmung benutzt werden, da man voraussetzen konnte, daſs sie mit letzterem eine chemische Verbindung bilden werde — einen Ester. Eisessig wirkt schon in der Kälte zersetzend auf die Säure ein. Bei den Versuchen endlich, die Siedepunktserhöhung des Äthers durch Aufnahme von Säure festzustellen, zeigte sich merkwürdigerweise eine Siedepunktserniedrigung, was wohl darauf zurückzuführen ist, daſs die freie Säure mit Äther eine chemische Verbindung eingeht.

Fremdkörper	Molek.-Gewicht (M)	Glaubersalz (G) g	Fremdkörper (F) g	Depression (D)	Konstante $\frac{M\,G\,D}{100\,F}$
Chlornatrium NaCl	58.5	39.88	0.3390	0.489	33.7
„	58.5	40.53	0.5034	0.705	33.2
„	58.5	40.52	0.7054	1.011	34.0
Natriumkarbonat Na_2CO_3	106	40.82	0.600	0.476	34.3
„	106	40.66	1.398	0.664	31.4
„	106	40.74	2.026	0.950	31.0

Die Ergebnisse bei der Bestimmung der Molekulargröfse des Natriumsilikomolybdats sind in folgender Tabelle zusammengefafst:

Fremdkörper	Molek.-Gewicht (M)	Glaubersalz (G) g	Fremdkörper (F) g	Depression (D)	Konstante $\frac{M\,G\,D}{100\,F}$
$2\,Na_2O.SiO_2.12\,MoO_3.21\,H_2O$	1912	49.6692	2.0206	0.068	31.96
„	1912	49.5310	2.8513	0.100	33.21

Bei dem Vergleich der beiden letzten Tabellen gelangen wir zu dem höchst interessanten Resultate, dafs bei der Annahme der Molekulargröfse des erwähnten Natriumsalzes = 1912 (das Krystallwasser wird nicht in Betracht gezogen) dieselbe Konstante erhalten wird wie beim Chlornatrium.

Es kann nun keinem Zweifel unterliegen, dafs das Natriumsalz $Na_4SiMo_{12}O_{40}$, da es sich bei dem zuletzt erwähnten Versuche wie Chlornatrium verhält, ein normales Salz ist.

E. a) **Verhalten der Körper $2\,Na_2O.SiO_2.12\,MoO_3.21\,H_2O$ und $1.5\,Na_2O.0.5\,H_2O.SiO_2.12\,MoO_3.16.5\,H_2O$ bei erhöhter Temperatur:**

Angewandte Temperatur	Dauer des Trocknens bis z. Konstantgew. in Stunden	g angew. Substanz des norm. Natriums.				g angew. Substanz des sauren Natriums.			
		2.1556	2.3645			1.6168	1.3200		
		Gesamtgewichtsverlust in							
		%	%	% Mittel	Molek.	%	%	% Mittel	Molek.
100° C.	4.5	13.92	13.84	13.88	17.59	10.81	10.83	10.82	13.15
100° C.	7	13.92	13.84	13.88	17.59	10.81	10.83	10.82	13.15
110° C.	5	13.92	13.84	13.88	17.59	10.81	10.83	10.82	13.15
140—145	2¼	14.04	14.12	14.08	17.85	10.97	11.00	10.98	13.36
225—235	2	15.94	15.87	15.90	20.15	12.80	12.72	12.76	15.5
230—235	2½	16.55	16.57	16.56	20.97	13.18	13.00	13.09	16.5
260—265	6	16.59	16.57	16.58	21.01	13.98	13.96	13.97	16.99

E. b) **Verhalten der Körper $2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O$ und $1.5K_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.13.5H_2O$ bei erhöhter Temperatur.**

Angewandte Temperatur	Dauer des Trocknens bis z. Konstantgew. in Stunden	g angew. Substanz des norm. Kaliums.				g angew. Substanz des sauren Kaliums.			
		1.2138	1.5936			1.5828	1.8878		
		Gesamtgewichtsverlust in							
		%	%	% Mittel	Molek.	%	%	% Mittel	Molek.
80–91° C.	4.5	11.43	11.57	11.50	14.58	10.26	9.96	10.11	12.16
100	2	11.43	11.57	11.50	14.58	10.26	9.96	10.11	12.16
160	2	11.98	12.2	12.09	15.32	10.57	10.71	10.64	12.90
215	2	12.13	12.34	12.23	15.50	10.93	11.05	10.99	13.02
220	2	12.13	12.34	12.23	15.50	10.93	11.05	10.99	13.02
230—240	2	12.13	12.34	12.23	15.50	10.93	11.05	10.99	13.02
260—265	10	12.69	12.60	12.64	16.01	11.87	11.80	11.83	14.02

Ein Blick auf die Tabelle a) sagt uns, dafs bei 100° C. nach 11.5 Stunden das normale Natriumsalz 17.5 Mol., das saure 13 Mol. Wasser verliert. Im normalen sind demzufolge als sogenanntes Konstitutionswasser 3.5 Mol. im sauren 4 Mol. H_2O zu betrachten. Das steht mit der Auffassung, dafs im sauren Salze ein $^1/_2$ Mol. H_2O an Stelle von $0.5R_2O$ getreten ist, im Einklange.

Zu denselben Resultaten führt die Tabelle b).

Die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchung der Kieselmolybdate 1 : 12 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. In der Reihe $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ bilden die Kiesel- und Molybdänsäure ein komplexes Ion.

2. Die Kieselmolybdate 1 : 12 erleiden erst eine teilweise Zersetzung bei unendlicher Verdünnung; die Zersetzung nimmt dann mit dem Steigen der Temperatur zu.

3. Die Salze $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ sind als normale Salze einer vierbasischen Kieselmolybdänsäure zu betrachten.

4. Die Salze $1.5R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ sind als saure Salze der Reihe $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ anzusprechen: Sie enthalten an Stelle eines $0.5R_2O$ ein $0.5H_2O$.

Dritter Teil.

Angewandte Methode der Analyse (Neue Methode der Bestimmung der Kieselsäure in den Silikomolybdaten).

Um die wahre Formel der Silikomolybdate aufstellen zu können, mufste zunächst eine allgemeine Methode zur quantitativen Bestimmung der Bestandteile dieser Körper ausgearbeitet werden, in erster Linie für die Kieselsäure, die nur in geringen Mengen in diesen Substanzen verhanden ist. Die einzig bekannte Trennungsmethode, welche Parmentier benutzen konnte, war die Behandlung der Silikomolybdate mit Alkalibisulfaten bei den Zersetzungstemperaturen dieser Stoffe. Diese Methode wurde mit Erfolg von Marignac angewandt zur Bestimmung der Kieselsäure in den analogen Kieselwolframaten. Derselben hat sich thatsächlich Parmentier[1] bei seinen ersten Analysen bedient, aber die Quantitäten der ausgeschiedenen Kieselsäure waren verschieden, je nach der Dauer der Einwirkung des Alkalibisulfats auf die zu untersuchenden Substanzen. Die erwähnte Methode hat sich somit zur Bestimmung der Kieselsäure in den Silikomolybdaten als unbrauchbar gezeigt.

Bei den Silikomolybdaten schlagen auch die sonst üblichen Trennungsmethoden der Kieselsäure fehl. Sie kann nicht aus diesen Stoffen durch Eindampfen ihrer Lösungen mit Salzsäure zur Trockne quantitativ abgeschieden werden.

Man könnte versuchen, das Gewicht der Kieselsäure durch die Differenz zu ermitteln, d. h. alle anderen Bestandteile aufser der Kieselsäure zu bestimmen. Die Genauigkeit dieser Methode würde durch die bei der quantitativen Bestimmung der anderen Elemente gemachten Fehler beeinträchtigt werden, und man würde sich der Gefahr aussetzen, wegen der geringen Quantität an SiO_2, welche diese Substanzen enthalten, zu Schlüssen zu gelangen, die von der Wahrheit weit entfernt sind.

Parmentier[2] hat nun eine neue Methode zur direkten Bestimmung der Kieselsäure in den Kieselmolybdaten ausgearbeitet. Durch eine grofse Reihe synthetischer Versuche stellte er fest, dafs die Abscheidung der Kieselsäure in Form des Quarzes oder Tridymits quantitativ vor sich geht, sobald man diese bei hohen Temperaturen mit soviel Alkalikarbonat behandelt, als zur nahezu voll-

[1] Parmentier, l. c., S. 9 u. ff.
[2] Parmentier, l. c., S. 8—16.

ständigen Neutralisation der Molybdänsäure nötig ist. Wendet man zu viel oder zu wenig Alkalikarbonat an, so wird die Genauigkeit der Analyse dadurch wesentlich beeinträchtigt. Eine zweite Bedingung für gute Resultate ist, die Schmelze langsam abkühlen zu lassen.

Diese Methode ist zwar genau, aber sehr umständlich und in vielen Fällen gar nicht anwendbar. So ist es bei den Salzen, deren Basen mit Molybdänsäure schwer lösliche Verbindungen eingehen, wie bei dem Thallium- und Baryumsalz, augenscheinlich, dafs aus der Schmelze die Kieselsäure von der Molybdänsäure durch Wasser nicht getrennt werden kann. In der That mufste PARMENTIER die Kieselsäure im Thalliumsalz nach der Methode von MARIGNAC bestimmen.[1]

Wollte man nun ein eingehenderes Studium der Kieselmolybdate aufnehmen, so war erste Bedingung, eine direkte, sichere, allgemein anwendbare Methode, speziell für die Bestimmung der Kieselsäure, aufzufinden. DEBRAY[2] machte zuerst auf die Thatsache aufmerksam, dafs ein trockener Strom von gasförmiger Salzsäure auf Molybdänsäure, die bei 150—200° C. erhitzt wird, in der Weise einwirkt, dafs sich ein leicht flüchtiges krystallinisches Produkt von der Zusammensetzung $MoO_3.2HCl$ bildet. Der Gedanke lag nahe, sich dieses Verhaltens der Molybdänsäure zu ihrer Trennung von anderen Stoffen zu bedienen, welche mit Salzsäure unter denselben Bedingungen keine flüchtige Verbindung eingehen. PÉCHARD[3] war der erste, der diese Methode mit Erfolg zur quantitativen Trennung der Molybdänsäure von Wolframsäure, welche keine flüchtige Verbindung mit Salzsäure bildet, aufnahm. F. SMITH und VICTOR OBERHOLZER[4] stellten analoge Versuche an, die in jeder Hinsicht die des PÉCHARD bestätigten.

Diese Eigenschaft der Molybdänsäure, sehr leicht flüchtige Verbindungen bei hohen Temperaturen mit Salzsäure einzugehen, müfste uns, wie wir voraussetzten, die Möglichkeit geben, auch eine quantitative Trennung der Kieselsäure von der Molybdänsäure in den Kieselmolybdaten zu bewirken.

Zunächst war es unsere Aufgabe, uns zu überzeugen, dafs die Molybdänsäure selbst aus einem Schiffchen, in welches sie gebracht wurde, quantitativ ausgetrieben werden kann.

---

[1] PARMENTIER, l. c., S. 26.
[2] DEBRAY, *Compt. rend.* **46**, 1098; *Ann. Chem. Pharm.* **108**, 250.
[3] PÉCHARD, *Compt. rend.* **114**, 137.
[4] F. SMITH und VICTOR OBERHOLZER, *Z. anorg. Chem.* **4**, 236.

Die Untersuchung der Molybdänsäure geschah wie folgt: In ein Platinschiffchen wurde eine abgewogene Menge MoO_3 gebracht und auf ungefähr 200° C. in einem Rohr, welches mit zwei Wasser enthaltenden Flaschen in Verbindung stand, erhitzt. Leitete man nun einen trockenen Salzsäurestrom über das MoO_3, so merkte man alsbald letzteres in schneeigen Flocken entweichen. Das übersublimierende Produkt wurde durch das Wasser aufgenommen. Die Molybdänsäure verflüchtigte sich quantitativ. Die salzsaure Lösung der Molybdänsäure wurde in Gegenwart von Salpetersäure zur Trockne eingedampft, darauf vorsichtig in einen gewogenen Tiegel gebracht; die noch an der Schale haftenden Spuren von MoO_3 mit etwas Ammoniak aufgenommen und der Hauptmenge beigefügt. Der Tiegelinhalt wurde abermals zur Trockne eingedampft, dann vorsichtig bis zum Konstantengewicht erhitzt. Die in das Schiffchen gebrachte Menge der Molybdänsäure wurde nun wieder gefunden. Es war also kein Zweifel, dafs reine Molybdänsäure vorlag, und, was die Hauptsache ist, dafs die Molybdänsäure sich qantitativ verflüchtigen läfst.

Trotzdem blieb es noch zweifelhaft, ob auch in den Kieselmolybdaten durch diese Methode eine quantitative Trennung der Kieselsäure von der Molybdänsäure zu ermöglichen wäre.

Zahlreiche Versuche zeigten nun, dafs diese Trennung in der That gelingt, wenn man längere Zeit (1 g Substanz erfordert 4 bis 5 Stunden) auf die Kieselmolybdate bei höherer Temperatur Salzsäure einwirken läfst.

Sobald die Trennung quantitativ von statten gegangen, ist der Rückstand im Schiffchen schneeweifs.

Die schneeweifse Färbung darf auch noch lange nicht als sicheres Zeichen gelten, dafs etwa sämtliche Molybdänsäure abgeschieden sei. Allerdings sind es dann nur Spuren von MoO_3, welche die Kieselsäure oft hartnäckig zurückhält. Man überzeugt sich aber leicht, ob der Rückstand MoO_3 frei ist, indem man diesen mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet. Eine schwach bläuliche Färbung verrät dann Spuren von MoO_3 (noch sicherer ist es, wenn man den Rückstand mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff versetzt und dann mit Salzsäure behandelt — es fällt, sobald Molybdänsäure noch vorhanden war, Schwefelmolybdän aus). Handelt es sich darum, auch die Molybdänsäure in derselben zur Analyse angewandten Substanz zu bestimmen, dann dampft man den mit Wasser befeuchteten Rückstand, falls er noch eine blaue Färbung zeigt, im

Schiffchen zur Trockne ein und behandelt ihn abermals längere Zeit mit Salzsäuregas: es gelingt dann, besonders bei den Alkalisalzen, die Kieselsäure auch von den letzten Spuren Molybdänsäure zu befreien.

Bei manchen Salzen gelingt aber trotz langen Überleitens von Salzsäuregas die quantitative Trennung der Molybdänsäure von der Kieselsäure nicht. Das ist beispielsweise beim Magnesium-, Silber- und Calciumsalz der Fall. Die Hauptmenge der Molybdänsäure wird in der Regel mit Leichtigkeit abgeschieden; es handelt sich also nur noch um die letzten Spuren von MoO_3, die wahrscheinlich durch geschmolzenes $MgCl_2$, AgCl und $CaCl_2$ zurückgehalten werden. Diesem Übelstande ist leicht abzuhelfen, indem man den Rückstand, wie bei einer gewöhnlichen Silikatanalyse, mit Salzsäure noch mehrere Male zur Trockne eindampft und zuletzt stark glüht. Die letzten Spuren von MoO_3 verflüchtigen sich, und als Rückstand bei der Einäscherung des Filters bleibt eine schneeweiſse Kieselsäure, welche, mit Fluſssäure behandelt, keinen wägbaren Rückstand mehr zurückläſst. Auf diese Weise ausgeführte Bestimmungen der Kieselsäure ergaben ganz konstante Werte (vergl. Kieselsäurebestimmung bei Natrium-, Kalium-, Calciumsalz u. s. w.).

Auch beim Silbersalz ist es mir gelungen, durch mehrmaliges Eindampfen zur Trockne und Auslaugen mit heiſsem Ammoniak die Kieselsäure quantitativ abzuscheiden (vergl. Analyse des Silbersalzes, S. 286). Es empfiehlt sich aber hier ein anderes Verfahren, wodurch man zu vorzüglichen Werten gelangt. Das Silbersalz wird in ein Porzellanschiffchen gebracht und zunächst in Chlorsilber übergeführt; alsdann wird das Schiffchen samt Inhalt in ein Porzellanrohr gebracht, und bei hoher Temperatur wird das AgCl mittels Wasserstoff zu metallischem Silber reduziert. Der Rückstand wird mit Salpetersäure aufgenommen. Im Filtrat kann nun das Silber als Chlorsilber bestimmt werden, während auf dem Filter Kieselsäure zurückbleibt (vergl. S. 291).

Selbstverständlich können wir vor der Behandlung mit Salpetersäure das Gewicht des Silbers + Kieselsäure ermitteln.

In den Salzen, in welchen die Molybdänsäure nicht mehr durch einfaches Überleiten von Salzsäuregas quantitativ abzuscheiden war, konnte also noch auf jeden Fall der Gehalt an Kieselsäure durch nachträgliches Behandeln mit Salzsäure sicher ermittelt werden.

Der Gehalt an Molybdänsäure wurde z. T. nach der Methode

von FRIEDHEIM und EULER[1] maſsanalytisch, z. T. aus $MoO_3.2HCl$, welches in MoO_3 übergeführt wurde, oder aus der Differenz gefunden.

Beim Überleiten von Salzsäuregas über ein in einem Rohr sich befindendes Schiffchen mit einem kieselmolybdänsauren Salze, verflüchtigte sich die Molybdänsäure, und als Rückstand blieb die Kieselsäure und die Base als Chlorid. Bei den meisten Salzen konnte die Base von der Kieselsäure einfach dann durch Wasser getrennt werden. Im Filtrate wurde nun der Gehalt an Basis bestimmt: Das Natrium als Sulfat, Magnesium als Pyrophosphat, Baryum als Sulfat, Calcium als Oxyd.

Zusammenfassung der Resultate.

Dem chemischen und physikalischen Studium der Silikomolybdate muſste eine Ausarbeitung einer quantitativen Bestimmungsmethode der Bestandteile vorausgehen. Besonders handelte es sich um eine Methode zur direkten Bestimmung der Kieselsäure, welche Silikomolybdate in nur geringen Mengen enthalten.

Weder die MARIGNAC'sche Bestimmungsmethode der Kieselsäure, nämlich das Schmelzen mit Bisulfat, noch die von PARMENTIER — Erhitzen mit Natriumkarbonat — sind einwandsfrei. Bei den Silikomolybdaten ist die MARIGNAC'sche Methode nicht zuverlässig, die von PARMENTIER umständlich und nicht allgemein anwendbar. Die Eigenschaft der Molybdänsäure nach DEBRAY, mit Salzsäure eine flüchtige Verbindung einzugehen, ist von uns mit Erfolg als eine Trennungsmethode der Molybdänsäure von der Kieselsäure angewandt worden, wodurch sich auch uns die Möglichkeit bot, direkt und haarscharf den Gehalt an Kieselsäure zu ermitteln.

Die Auffindung einer geeigneten analytischen Methode ermöglichte es, das Studium der Silikomolybdate selbst aufzunehmen.

Der erste Versuch — Absättigung von $Na_2SiO_3.9H_2O$ mit Molybdänsäure — führte zu einem Natriumsalz der Reihe $2R_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$, das nun als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Verbindungen dieser Klasse benutzt worden ist. Diese neue Darstellungsmethode der zuletzt erwähnten Reihe hat wegen der groſsen Ausbeute und der leichten Löslichkeit des Natriumsalzes in

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 18, 2. 2061.

Wasser augenscheinlich Vorzüge vor den älteren Darstellungsmethoden dieser Reihe nach PARMENTIER, PÉCHARD und GIBBS (vergl. S. 279).

Das Studium des Verhaltens des neu dargestellten Natriumsalzes gegen Chloride der Alkalien und Erdalkalien führte zu folgenden Verbindungen:

$$2K_2O.SiO_2.12MoO_3.16H_2O,$$
$$2MgO.SiO_2.12MoO_3.30H_2O,$$
$$2BaO.SiO_2.12MoO_3.24H_2O \text{ und}$$
$$2CaO.SiO_2.12MoO_3.24H_2O.$$

Von Interesse ist das Ergebnis des Verhaltens des neu erhaltenen Natriumsalzes gegen Silbernitrat, wobei, je nach den Bedingungen, zwei neue Körper erhalten worden sind:

$$2Ag_2O.SiO_2.12MoO_3.12H_2O$$

und

$$4Ag_2O.SiO_2.12MoO_3.15H_2O.$$

Noch ein drittes Silbersalz, das sich durch seine rubinrote Farbe von den erwähnten gelb gefärbten Silbersalzen unterscheidet, wurde erhalten, doch konnte wegen Mangels an Analysenmaterial seine Zusammensetzung nicht festgestellt werden.

Wir hofften ferner, durch die Behandlung des neu erhaltenen Natriumsalzes mit Alkalien (Natriumkarbonat) zu anderen Salzreihen zu gelangen. Die Alkalien bewirkten einen Zerfall des Komplexes in Kieselsäure und Trimolybdat. (Ebenso verhielt sich dem Alkalikarbonat gegenüber das analoge Kaliumsalz.)

Zu positiven Ergebnissen führte die Behandlung des Salzes $2Na_2O.SiO_2.12MoO_3.aq$ mit Salzsäure. Bestimmte Mengen der letzteren bewirken eine Abspaltung eines Teiles der Basis, und es resultiert ein Salz von der Formel:

$$1.5Na_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.16.5H_2O.$$

Aus dem analogen Kaliumsalze und der Salzsäure erhält man unter gleichen Bedingungen die Verbindung:

$$1.5K_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.13.5H_2O.$$

Dieses saure Kaliumsalz ergab, mit Silbernitrat behandelt, das Silbersalz

$$1.5Ag_2O.0.5H_2O.SiO_2.12MoO_3.10.5H_2O$$

neben einem rubinroten, dessen Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte.

Die Körper $1.5 R_2O . 0.5 H_2O . SiO_2 . 12 MoO_3 . aq$ (R = Na, K) wurden auch nach zwei anderen Methoden dargestellt:

1. Aus freier Kieselmolybdänsäure mit berechneten Mengen des normalen Natrium- bezw. Kaliumsilikomolybdats.

2. Aus freier Kieselmolybdänsäure und berechneten Mengen RNO_3 bezw. RCl (R = K, Na).

Die freie Säure konnten wir nach der Methode von Drechsel — Behandlung des Natriumsalzes $2 Na_2O . SiO_2 . 12 MoO_3 . aq$ mit einem grofsen Überschufs an verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther, wobei die freie Säure als ätherische Lösung zu Boden fällt — erhalten.

Das Vorhandensein leicht löslicher Salze der Erdalkalien legte den Gedanken nahe, dafs die Kieselmolybdänsäure eine komplexe Säure ist. Um nun noch mehr Aufschlüsse über die chemische Natur der Kieselmolybdate zu erlangen, untersuchten wir auch ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften: Dialyse, elektrische Leitfähigkeit, Dichte, Molekulargewicht des normalen Natriumsalzes und Verhalten bei erhöhter Temperatur. Aus diesen Funktionen konnten wir den Schlufs ziehen, dafs die Reihen

$$2 R_2O . SiO_2 . 12 MoO_3 . aq \quad \text{und} \quad 1.5 R_2O . 0.5 H_2O . SiO_2 . 12 MoO_3 . aq$$

normale bezw. saure Salze einer komplexen vierbasischen Säure sind.

Wir können somit nur einen Teil unserer Aufgabe als gelöst betrachten. Wir hofften Silikomolybdate mit variierendem Verhältnis von $SiO_2 : MoO_3$ zu erhalten und haben nur die Reihe mit dem Verhältnis von $SiO_2 : MoO_3 = 1 : 12$ gefunden.

Vielleicht werden spätere Versuche zu Silikomolybdaten führen, die andere Verhältnisse von $SiO_2 : MoO_3$ aufweisen.

Die im ersten Teile zur Darstellung gelangten Experimentaluntersuchungen wurden im wissenschaftlich-chemischen Laboratorium Berlin N. von Dezember 1894 bis April 1896, die im zweiten Teile

dargestellten im Berliner zweiten chemischen Institut im Wintersemester 1896/97 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an erster Stelle Herrn Prof. Dr. C. Friedheim, demnächst den Herren Geheimrat Prof. Dr. Landolt und Prof. Dr. Jahn für die bei Ausführung dieser Arbeit mir gütigst erteilten Ratschläge meinen tiefgefühlten Dank abzustatten.

Berlin, wissenschaftlich-chem. Labor. u. II. chem. Institut d. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1901.

Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper.

Von

L. Bruner und St. Tolloczko.

(Zweite Mitteilung.)

I. Experimentelles: über den Einfluſs des Volumens und der Drehungsgeschwindigkeit auf die Auflösungsgeschwindigkeit. Anhang: Vorläufige Versuche über den Einfluſs der Oberflächenbeschaffenheit des festen Körpers und über die Katalyse bei der Auflösung. II. Theoretisches.

I. Experimentelles.

In unserer ersten Mitteilung[1] haben wir bereits im Anschluſs an die Versuche de Heen's und Noyes, daſs die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der jeweiligen Differenz der Konzentration der Lösung und derjenigen der gesättigten Lösung erfolge, gezeigt und die nach dem hier obwaltenden logarithmischen Gesetz auf 1 ccm sich lösenden Oberfläche bezogenen Konstanten berechnet. Wir haben die Meinung vertreten, daſs es sich hier nur um Diffusionskoëffizienten handele, d. h. daſs unsere Konstanten keine spezifischen Konstanten für die eigentümliche Lösungsreaktion zwischen fester Phase und ungesättigter Lösung sind, sondern lediglich von der Wechselwirkung zwischen der adhärierenden gesättigten Schicht und der ungesättigten Lösung abhängen.

Wir waren bereits mit weiteren Versuchen beschäftigt, als eine Arbeit von Herrn Drucker[2] erschien, die uns veranlaſst hat, die weiter unten angegebenen Versuche auszugsweise mitzuteilen, um einige von Herrn Drucker erhobene Einwände, mit denen wir uns nicht im ganzen einverstanden erklären können, zu entkräften. Herr Drucker ist ja der Ansicht, daſs die Auflösungsgeschwindigkeit vom

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 281.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 693.

Volumen abhängig und zwar demselben umgekehrt proportional ist Wir werden später auf die theoretische Ableitung dieses seines Schlusses eingehen, nachdem wir die Resultate unserer darauf gerichteten Versuche mitgeteilt haben werden, da wir glauben, dafs in einem so wenig erforschten Falle dem Experiment das erste Wort gebührt. Wie wir sehen werden, wird der Schlufs keineswegs vom Experiment bestätigt und die Abhängigkeit vom Volumen ist nur eine scheinbare; die widersprechenden DRUCKER'schen Versuche werden sich wohl anders erklären lassen. Dagegen hat Herr DRUCKER ganz mit Recht darauf hingewiesen, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit von der Rührgeschwindigkeit des Wassers abhängig sein mufs, indem dadurch die Beschaffenheit der adhärierenden Schicht modifiziert sein kann. Der Rührvorrichtung ist daher nicht nur die Rolle einer Vorrichtung zum relativ momentanen Konzentrationsausgleich im Inneren der Lösung zuzuschreiben, sondern dieselbe übt einen wesentlichen Einflufs auf die Auflösungsgeschwindigkeit, dem durch Versuche nachzuspüren ist.

Die von uns ausgeführten Versuche bezwecken folglich die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit 1. vom Gesamtvolumen der Lösung, 2. von der Rührgeschwindigkeit (Form des Gefäfses, Form der Rührvorrichtung mit inbegriffen) zu erforschen.

Versuche mit Benzoësäure. Wir haben zuerst einige Versuche mit Benzoësäure angestellt, die wir, wie in der ersten Mitteilung angegeben, in Platten gegossen haben. Die Platten sind recht hart und gegen Bruch widerstandsfähig und können leicht bis 30 qcm Oberfläche erhalten werden. Es ist sonderbar, dafs die Herstellung solcher Platten Herrn DRUCKER mifslang. Wir behielten die frühere Versuchsanordnung bei, wie sie in unseren ersten Versuchen zur Anwendung kam. Das Gefäfs, in dem die Auflösung erfolgte, war ein dickwandiges cylindrisches Becherglas von 10.5 cm Durchmesser. Ein Liter Wasser hatte darin die Höhe von 12.5 cm (Gefäfs A). Auf die Einhaltung der konstanten Temperatur von 24.8° im Thermostaten (Normalthermometer) war grofse Sorgfalt verwendet. Schon in dem ersten Versuche haben wir uns überzeugt, dafs die Konstante pro 1 ccm viel gröfser ausfällt, als wir sie früher gefunden haben, und einen regelmäfsigen aufsteigenden Gang aufweist. Es sind nämlich statt des früheren Wertes $D = 0.00440$ Zahlen von 0.0062 bis 0.0100 gefunden worden. Wir machten zugleich die Beobachtung, dafs die Titrierung mit $Ba(OH)_2$ nicht mit der gewöhnlichen Schärfe erfolgte, sondern nach eingetretener Rotfärbung in kurzer Zeit die

Farbe wieder verschwand. Wir kamen daher auf den Gedanken, dafs trotz der scheinbar vollkommenen Klarheit der Lösung die geschwinde Drehung (bis 600 mal pro Minute) die Abspaltung kleiner Teilchen festen Stoffes bewirke, wodurch der Titer erhöht wird, ohne dafs dies auf gröfsere Lösungsgeschwindigkeit zu deuten wäre. In der That haben wir uns überzeugt, dafs diese Vermutung richtig war. Bei einer mäfsigen Rührgeschwindigkeit von ca. 200 mal pro Minute nach 90 Minuten andauerndem Rührens stellte sich z. B. der Titer einer entnommenen Probe von 20 ccm zu: unfiltriert 4.65 ccm, filtriert 3.70 ccm $Ba(OH)_2$.[1] Bei kräftigerem Rühren (bis 600 pro Minute) nach Verlauf von zwei Stunden wurde z. B. der Titer gefunden: filtriert 3.73 ccm, unfiltriert 9.12 ccm $Ba(OH)_2$. Bei grofser Rührgeschwindigkeit machen die mikroskopisch kleinen, unsichtbaren suspendierten Teilchen bei weitem den gröfsten Teil der alkalimetrisch bestimmten „Löslichkeit“ aus. Dies wird natürlich um so mehr der Fall sein, je weniger fest die Platten hergestellt sind; nun giebt von den seinigen Herr Drucker besonders an, dafs sie eine körnige Struktur besafsen und, falls sie dünner als 1 cm gewesen sind, beim Rühren zerfielen. Die unserigen waren etwa 0.2—0.3 cm dick und einen Zerfall oder makroskopische Suspension konnten wir nicht beobachten; trotzdem ist eine solche sicher vorhanden. Dafs dies bei den Versuchen Drucker's der Fall sein könnte, darf als recht wahrscheinlich angesehen werden. Bei der Ausführung unserer Versuche haben wir deshalb jede entnommene Probe direkt durch einen trockenen Filter filtriert und der durch Adhäsion der Lösung an dem Filter bewirkten Verkleinerung des Titers dadurch Rechnung getragen, dafs wir für C ebenso den Titer einer gesättigten und durch trockenen Filter filtrierten Lösung gesetzt haben. Der Unterschied ist jedenfalls recht gering, ca. 1—2 %. Denn es verbrauchen 20 ccm einer gesättigten Lösung 12.60, 12.64, im Mittel 12.62 ccm $Ba(OH)_2$ (1 ccm $Ba(OH)_2$ entspricht 0.04384 Millimol der Säure);[2] filtriert dagegen nur 12.28, 12.26, 12.15, im Mittel 12.23 ccm $Ba(OH)_2$.

Wir lassen jetzt die Versuchsergebnisse folgen. In den Tabellen ist die frühere Bezeichnung beibehalten, und es bedeuten:

---

[1] Titer des $Ba(OH)_2$: 1 ccm entspricht 0.04384 Millimol Benzoësäure.

[2] Es ergiebt sich daraus die Löslichkeit der Benzoësäure bei 24.8° zu 36.15 Liter pro 1 Mol Säure; in Übereinstimmung mit Drucker, der bei 25° 36.52 Liter findet.

f die Gesamtoberfläche der Platten,

C die Konzentration der gesättigten Lösung (filtriert),

x die Konzentration der Lösung für die Zeit t,

t die Zeit in Stunden,

D die Geschwindigkeitskonstante pro 1 qcm Oberfläche, berechnet nach der Formel:

$$D = \frac{1}{ft} \log \frac{C}{C - x}, \text{ es ist also } D = 0.4343\, D_n,$$

wo D_n die Konstante bedeutet, die sich durch Integration der Differentialgleichung $dx/dt = D_n(C - x)$ ergeben müfste. Da bei unserer Untersuchung es sich nur um relative mit einander zu vergleichende Zahlen handelt, haben wir, wie üblich, mit den dekadischen Logarithmen gerechnet.

Den Tabellen sind Angaben über das Anfangsvolum (V) und die mittlere Drehgeschwindigkeit der Rührvorrichtung beigefügt. Wegen der kleinen Arbeitsfähigkeit unseres Motors (HEINRICI'scher Luftmotor Nr. 1, $^1/_{80}$ HP) dieselbe genau zu bestimmen und sicher konstant zu erhalten, erscheint als recht schwierig. Während eines jeden Versuches haben wir die Gröfse der heizenden Flamme des Brenners unverändert gelassen und in regelmäfsigen Zeitintervallen die Maschine mit Petroleum geschmiert. Die Bestimmung der Tourenzahl, da der Tourenzähler den Motor stark gehemmt hatte, geschah, indem wir die Umlaufszeit der gleitenden Schnur beobachtet und aus dem Verhältnis ihrer Länge zum Durchmesser der Axe die Umdrehungszahl pro Minute berechnet haben. Wir sind uns wohl bewufst, dafs diesen Bestimmungen ziemlich viel Unsicherheit anhaftet und werden uns bemühen, wenn uns stärkere Kraftquellen zur Verfügung stehen werden, dieselben einwurfsfrei und streng angeben zu können.

Tabelle 1.

Volum = 1000 ccm (Gefäfs A) $C = 12.23$ ccm $Ba(OH)_2$ pro 20 ccm gesätt. Lösung
$f = 13.72$ qcm $C_1 - x_1 = 9.26$ ccm $Ba(OH)_2$ [1] Tourenzahl ca. 450 pro Min.

t	x	$C-x$	D
1	4.45	7.78	0.00552
1.50	5.02	7.21	0.00580
2.50	6.15	6.08	0.00585
3.50	7.04	5.19	0.00524

[1] Da im Anfange des Versuches eine der Platten von dem Flügel des Rührers abgefallen war, mufste der Versuch unterbrochen werden und ist weiter wie üblich nach der Formel $D = \frac{1}{ft} \log \frac{C - x}{C - x}$, wenn zur Zeit $t_0 = 0$, $x_1 = 2.97$ ccm gehört, berechnet worden.

Tabelle 2.

Volum = 1000 ccm (Gefäfs A) C = 12.23 ccm $Ba(OH)_2$ pro 20 ccm ges. Lösung
f = 14.97 qcm Tourenzahl ca. 450 pro Minute

t	x	$C-x$	D
0.50	1.10	11.13	0.00547
1.00	2.02	10.21	0.00523
1.50	2.88	9.35	0.00519
2.00	3.73	8.50	0.00527
3.00	5.15	7.08	0.00527
4.00	6.45	5.78	0.00543
		Mittel aus Tabelle 1, 2:	0.00533

Als Auflösungskonstante erhalten wir im Mittel 0.00533, während unsere früheren Versuche 0.00440 ergeben haben. Der neue Wert steht dem früheren wohl nicht allzu fern und die bestehende Differenz, die jedoch die Versuchsfehler übersteigt, liefse sich zurückführen: 1. auf die gröfsere Drehgeschwindigkeit und 2. auf die Vergröfserung der sich lösenden Oberfläche, da die suspendierten Teilchen mit ihren unberechenbaren Flächen wohl auch in dem Auflösungsvorgange mitspielen. Dies ist um so mehr wahrscheinlich, als unsere früheren Versuche, ob sie unfiltriert oder zu Kontrollzwecken filtriert gewesen sind, übereinstimmende Titer ergaben. Jedenfalls ist der Wert 0.00533 fast dreimal kleiner als derjenige Drucker's. Die Übereinstimmung, die Herr Drucker mit unserem früheren Wert 0.00440 zu finden geglaubt hat, beruht nur auf einen Rechenfehler, indem er annahm, dafs wir mit log. den natürlichen Logarithmus bezeichnet haben und zugleich die Zeit in Minuten (nicht wie wir in Stunden) rechnete, dafür aber eine Dezimalstelle bei seiner Rechnung durch Versehen wegliefs. Rechnet man seine Versuche um, so erhält man als Konstante pro 1 Liter Lösung 0.0122, während wir übereinstimmend aus zwei Reihen 0.00533 finden. Wir glauben diesen Unterschied dadurch erklären zu dürfen, dafs Herr Drucker auf die Suspension fester Teilchen nicht die notwendige Rücksicht genommen hat.

Um den Einflufs der Volumänderung zu untersuchen, haben wir einen Versuch in der Weise angestellt, dafs wir nach zwei bis drei entnommenen Proben einen beträchtlichen Teil der Lösung herauspipettiert haben:[1] bei weiter erfolgender Auflösung sollte man nach Drucker ein Steigen der Konstante D erwarten.

[1] Diese Art des Versuches haben wir vorgezogen, um den Schwankungen der Drehgeschwindigkeit möglichst vorzubeugen. Bei der angegebenen Anord-

Tabelle 3.

Volum = 1000 ccm (Gefäfs A) f = 18.91 qcm C = 12.23 ccm $Ba(OH)_2$
Tourenzahl ca. 450 pro Minute

t	x	$C-x$	D
0.50	1.33	10.90	0.00527
1.00	2.45	9.78	0.00512
nach t = 1.00 sind 300 ccm herauspipettiert worden V = 500 ccm			
1.50	3.64	8.59	0.00538
2.00	4.70	7.53	0.00553
nach t = 2.00 sind noch 100 ccm herauspipettiert worden V = 650 ccm			
3.25	6.61	5.62	0.00545
4.00	7.52	4.71	0.00545

Dies wird von dem Versuch keineswegs bestätigt: die Konstante hat keinen aufsteigenden Gang. Der Versuch stimmt mit unseren früheren überein, in denen wir auch nach Entnahme von 40% des ganzen Volumens kein Steigen der Konstante gefunden haben. Woher kommt denn das abweichende Resultat der DRUCKER'schen Versuche zu stande? Nehmen wir einmal an, dafs die von ihm bestimmten Titer vorzugsweise durch Suspension fester Teilchen verursacht gewesen sind, so ist leicht ersichtlich — da die Menge abgespalteter Teilchen nur durch die Drehgeschwindigkeit und die Beschaffenheit der Platten gegeben wird, dafs der Titer in einem kleinen Volumen und daher auch die „Auflösungsgeschwindigkeitskonstante“ gröfser als in einem grofsen Volumen der Lösung erscheinen müssen. Es wäre sehr interessant zu erfahren, ob Herr DRUCKER seine Proben vor der Analyse filtriert und überhaupt der Homogenität der Lösung die nötige Rechnung getragen hat.

Über den Einflufs der Drehgeschwindigkeit giebt uns die Tabelle 4 Auskunft.

Tabelle 4.

Volum = 1000 ccm (Gefäfs A) f = 18.91 qcm C = 12.23 ccm $Ba(OH)_2$
Tourenzahl ca. 100 pro Minute

t	x	$C-x$	D
0.50	0.75	11.48	0.00290
1.00	1.43	10.80	0.00287
1.50	2.09	10.14	0.00288
3.50	4.18	8.05	0.00273
5.00	5.48	6.75	0.00273
6.50	6.61	5.62	0.00265
		Mittel:	0.00279

nung erhalten wir aus einem und demselben Versuche die Konstante für zwei verschiedene (1 Liter, 500 ccm) Volumina.

Die Konstante ist jetzt auf den halben Wert gesunken; auch ist, wie wir uns durch Kontrollproben überzeugt haben, der Unterschied zwischen filtrierten und unfiltrierten Proben weit geringer als in den früheren Versuchen. Dafs die Drehgeschwindigkeit in Tabelle 4 zur Konvektion im Inneren der Lösung ausreichend war, ist auch kontrolliert worden.

Wir haben keine weiteren Versuche mit Benzoësäure angestellt, da wir beabsichtigten, ferner mit möglichst rascher Drehgeschwindigkeit zu experimentieren, um den unvermeidlichen Schwankungen der Konstante vorzubeugen, und bei solchen Versuchen ist die Benzoësäure wenn auch brauchbar, so doch ziemlich unbequem, da eine genaue Bestimmung der Oberfläche nicht durchzuführen ist.

Versuche mit Gips. Wir haben deshalb weitere Versuche mit einem anderen Stoffe, nämlich mit Gips, ausgeführt. Statt der Gipskrystalle haben wir, wo nicht besonders angegeben, reinsten Alabaster verwendet, aus dem sich Platten von jeder gewünschten Gröfse ganz einfach mittels der Laubsäge schneiden lassen. Die Platten sind mit feinem Glaspapier und endlich auf mattem Glase abgeschliffen worden. Auch bei lange dauernden Versuchen ist die Erosion solcher Platten nur eine geringe gewesen. Die Analyse der Proben geschah durch Abdampfen, mäfsiges Glühen des Rückstandes und Wägen des zurückgebliebenen $CaSO_4$.

Wir haben zuerst einige Versuche in demselben Gefäfse (A) angestellt, die Resultate sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Volum = 1000 ccm $f = 21.40$ qcm $C = 0.0530$ g $CaSO_4.2H_2O$ pro 20 ccm ges. Lösung
(Gefäfs A) Tourenzahl ca. 450 pro Minute

t	x	$C-x$	D
0.50	0.0051	0.0479	0.00410
1.00	0.0100	0.0430	0.00424
1.50	0.0141	0.0389	0.00418
2.00	0.0190	0.0340	0.00451
3.50	0.0289	0.0241	0.00458
4.50	0.0333	0.0197	0.00449
5.50	0.0365	0.0165	0.00431
7.00	0.0406	0.0124	0.00421

Tabelle 6.

Volum = 100 ccm (Gefäfs A) $f = 18.92$ qcm $C = 0.0419$ g $CaSO_4$ pro 20 ccm ges. Lösung
Tourenzahl ca. 450 pro Minute

t	x	$C-x$	D
1.50	0.0118	0.0301	0.00506
2.50	0.0160	0.0259	0.00442
3.50	0.0217	0.0202	0.00478
4.50	0.0258	0.0161	0.00488
5.50	0.0292	0.0127	0.00500
6.50	0.0319	0.0100	0.00506
7.50	0.0329	0.0090	0.00468
		Mittel aus 5, 6:	0.00456

Vom Alabaster werden keine festen Teilchen abgespalten, da die Proben, filtriert oder unfiltriert, identische Wägungen ergaben. Die Schwankungen der Konstanten sind ziemlich grofs; der Versuch in der Tabelle 6 zeigt durchschnittlich höhere Werte als der Versuch in der Tabelle 5. Dies mag auf den Drehverhältnissen beruhen; andererseits sind die zu wägenden Quantitäten sehr klein, wodurch die Versuchsfehler ganz bedeutend gesteigert werden können.

Trotzdem dafs in dem Versuche (Tabelle 6) das Volumen der Lösung durch Herauspipettieren von Kontrollproben auf 700 ccm gesunken ist, ist kein bestimmtes Anzeigen für ein Steigen der Konstante vorhanden. Die Konstante ist beträchtlich gröfser als die in unserer ersten Mitteilung angegebene. Diese Verschiedenheit beruht auf der Verschiedenheit des Versuchsmateriales, da wir früher Gipskrystalle (Marienglas) angewendet haben; wie wir später sehen werden, ist die Auflösungsgeschwindigkeit des Marienglases etwa dreimal kleiner als diejenige des Alabasters.

In der Tabelle 7 ist das Resultat eines Versuches angegeben, der ebenso wie bei der Benzoësäure (Tabelle 3) über den Einflufs des Volumens angestellt worden ist.

Tabelle 7.

Volum = 1000 ccm (Gefäfs A) $f = 22.16$ qcm $C = 0.0530$ g $CaSO_4.2H_2O$ pro 20 ccm ges. Lösung
Tourenzahl ca. 450 pro Minute

t	x	$C-x$	D
1.50	0.0150	0.0380	0.00435
nach t = 1.50 sind 300 ccm herauspipettiert worden.			
2.50	0.0233	0.0297	0.00450
3.50	0.0289	0.0241	0.00441
4.50	0.0333	0.0197	0.00430
nach t = 4.50 sind noch 75 ccm herauspipettiert worden.			
7.00	0.0411	0.0119	0.00418

Auch hier ist kein Anzeigen für das Wachsen der Konstante.

Dafs die Umdrehungsgeschwindigkeit einen grofsen Einflufs auf die Auflösungsgeschwindigkeit übt, ist schon aus den Versuchen mit Benzoësäure (Tabelle 4), ebenso wie aus der Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8.

$V = 1000$ ccm $f = 22.16$ qcm $C = 0.0530$ g $CaSO_4.2H_2O$ pro 20 ccm ges. Lösung
(Gefäfs A) Tourenzahl ca. 100[1] pro Minute

t	x	$C-x$	D
1.00	0.0197	0.0333	0.00300
2.(0	0.0246	0.0284	0.00305
3.50	0.0298	0.0232	0.00288
5.00	0.0341	0.0189	0.00282
			Mittel: 0.00294

Um einen entscheidenden Beweis über den Volumeinflufs zu erbringen, haben wir weitere Versuche in einem anderen gröfseren Gefäfse angestellt. Das Gefäfs B (ein grofses Becherglas) hatte den Durchmesser von 14 cm und die Wassermenge von 3 Liter hatte darin die Höhe von 22 cm. Zur Analyse haben wir zu gleicher Zeit 2 Proben zu 50 ccm entnommen, von denen zu Kontrollzwecken, falls Unsicherheit vorlag, jede abgedampft und gewogen wurde.

In den Tabellen 9 und 10 sind die Resultate zweier Versuche wiedergegeben, die, wie wir glauben, entschieden gegen die Drucker'sche Auffassung sprechen. Die Anfangswerte, die wir einmal mit 2 und dann mit 3 Liter Wasser erhalten haben, zeigen eine vollkommene Übereinstimmung, wo wir im zweiten Falle nach Herrn Drucker eine Abnahme der Konstante um 50 °/₀ zu erwarten hätten. Dieses Resultat auf die Verschiedenheit der Drehgeschwindigkeit beziehen zu wollen, ist unstatthaft, denn da wir in beiden Reihen die ganze Leistungsfähigkeit unseres Motors bethätigt haben, die Konstante für 3 Liter eher zu klein als zu grofs ausfallen könnte.

---

[1] Wegen einer zufälligen Unterbrechung des Versuches mufste dieser vom Anfangswert $t_0 = 0$, $x_0 = 0.0143$, $C - x_0 = 0.0387$ nach der Formel:

$$D = {}^1/f \cdot t \cdot \log \cdot \frac{C - x_0}{C - x}$$

berechnet worden sein.

Tabelle 9.

$V = 2000$ ccm (Gefäfs B) $f = 22.91$ qcm $C = 0.1047$ g $CaSO_4$ pro 50 ccm ges. Lösung
Tourenzahl ca. 400 pro Minute

t	x	$C-x$	D.
1.50	0.0173	0.0874	0.00229
3.00	0.0322	0.0725	0.00231
4.00	0.0392	0.0655	0.00222
5.00	0.0475	0.0572	0.00229
6.00	0.0543	0.0504	0.00230
7.00	0.0602	0.0445	0.00231
8.00	0.0662	0.0385	0.00236
		Mittel:	0.00230

Tabelle 10.

$V = 3000$ ccm $f = 22.91$ qcm $C = 0.1047$ g $CaSO_4$ pro 50 ccm ges. Lösung
Tourenzahl ca. 400

t	x	$C-x$	D
1.50	0.0174	0.0873	0.00229
2.50	0.0272	0.0775	0.00227
3.50	0.0347	0.0700	0.00219
nach $t = 3.50$ sind 450 ccm herauspipettiert worden. $V = 2250$ ccm			
5.00	0.0452	0.0595	0.00214
6.00	0.0525	0.0522	0.00220
7.00	0.0572	0.0475	0.00214
nach $t = 7.00$ sind 300 ccm herauspipettiert worden. $V = 1600$ ccm			
9.00	0.0689	0.0358	0.00226
10.00	0.0754	0.0293	0.00241
11.00	0.0788	0.0259	0.00240

Dafs die Konstanten in den Tabellen 10 und 11 etwa den halben Wert von denen für 1 Liter Lösung erhaltenen erreichen, ist ganz selbstverständlich durch die verminderte Drehgeschwindigkeit einer so grofsen Menge Wasser in einem viel breiteren Gefäfse verursacht. Da, wie oben angegeben, die Drehgeschwindigkeit von entscheidendem Einflusse auf die Auflösungsgeschwindigkeit ist, eine konstante Drehgeschwindigkeit aber mit dem kleinen Luftmotor zu erzielen nicht durchführbar ist, so haben wir uns mit den Versuchen in der Tabelle 9 und 10 begnügt, da der Einwand immer gemacht werden könnte, dafs die Resultate durch den zahlenmäfsig nicht kontrollierbaren Einflufs der Rührgeschwindigkeit entstellt worden sind. Wir glauben jedoch, dafs in diesen Versuchen (Tabelle 10 und 11) die

Unabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit vom Volumen genügend dargethan ist. Wir trachteten die Unabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Volumen noch einmal zu verifizieren, nachdem wir durch passende viel schnellere Drehungen konstante Auflösungsgeschwindigkeit erzwingen wollten. Wir setzten nämlich voraus, daſs die Auflösungsgeschwindigkeit bei steigender Drehgeschwindigkeit der Wassermenge sich einem wohl erreichbaren Maximum nähern würde. Mit dem kleinen Luftmotor, der uns zur Verfügung stand, konnten wir nicht schnellere Drehungen, als oben angegeben, erzielen. Wir haben daher weitere Versuche mit einer Rabe'schen Turbine angestellt. Mit dieser Turbine konnten wir die Umdrehgeschwindigkeit bis 600—700 pro Minute steigern; auch in dem Falle ist es schwer, sie konstant zu erhalten, denn jede Benutzung der Wasserleitung in den Arbeitsräumen wie auf der Straſse verringerte den Wasserzufluſs und folglich auch die Drehgeschwindigkeit, besonders wenn von der Turbine, wie in unserem Falle, groſse Arbeitsleistung verlangt wurde. Der Wirbel, der sich bei so raschen Umdrehungen des Rührers bildete, war so tief, daſs die Platten nicht mehr total mit Wasser bedeckt wurden; wir haben deshalb die Platten an einem aus Messing gefertigten Ringe angebracht; der Ring hatte den Durchmesser des Becherglases und war an diesem so befestigt, daſs die Platten in die halbe Höhe der Wassersäule kamen. Die Flügel des Rührers sind durch Anbringen von Messingplatten vergröſsert worden. Die Tabelle 11 giebt uns über diesen Versuch Auskunft.

Tabelle 11.

$V = 2250$ (Gefäſs B) $f = 21.60$ qcm $C = 0.1047$ g $CaSO_4$ pro 50 ccm ges. Lösung
Tourenzahl ca. 600 pro Minute

t	x	$C-x$	D
2.00	0.0435	0.0612	0.00420
2.50	0.0522	0.0525	0.00431
3.00	0.0597	0.0450	0.00436
3.50	0.0662	0.0385	0.00441
4.00	0.0715	0.0332	0.00443
4.50	0.0775	0.0272	0.00432
			Mittel: 0.00434

Die Konstante ist auf den doppelten Wert, den sie bei den Versuchen mit 2 und 3 Liter hatte, gestiegen. Der Wert nähert sich demjenigen, den wir bei den früheren Versuchen mit 1 Liter

Lösung (Gefäfs A) gefunden haben. Auf einige vorläufige Versuche, wo wir Werte für $D =$ bis 0.006 gefunden haben, gestützt, glauben wir jedoch, dafs wir das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit des Alabasters noch nicht erreicht haben. Kleinere Drehgeschwindigkeiten zu untersuchen bietet für uns nur ein geringes Interesse so lange, als die uns zu Gebote stehenden Mittel dieselbe absolut konstant zu erhalten und genügend weit zu treiben nicht gestatten. Für die erforderlichen sehr raschen Drehungen glauben wir als passendste Anordnung die in der Tabelle 11 angegebene zu wählen mit dem Unterschiede, dafs wir das Wasser samt dem Becherglase kräftig an einer Axe rotieren lassen, die Platten dagegen unbeweglich erhalten werden. Sobald die nötige Vorrichtung vollendet wird, hoffen wir baldigst weiteres mitteilen zu können, und möchten gern das Thema für gewisse Zeit uns überlassen sehen.

Anhang. Einflufs der Gipsart. Etwaige katalytische Einflüsse. Über die genannten Fragen haben wir einige vorläufige Versuche angestellt, die nicht ausführlicher angelegt worden sind, da wir hoffen, nochmals dieselben mit der maximalen, d. h. mit der von der Rührgeschwindigkeit nunmehr unabhängigen Auflösungsgeschwindigkeit durchzuführen.

Versuch mit Marienglas.

Tabelle 12.

$V = 2400$ ccm (Gefäfs B) $f = 20.90$ qcm $C = 0.1047$ g $CaSO_4$ pro 50 ccm ges. Lösung
Tourenzahl 400 pro Minute

t	x	$C-x$	D
3.00	0.0121	0.0926	0.00085
5.00	0.0179	0.0868	0.00078
6.00	0.0210	0.0837	0.00078
7.50	0.0259	0.0788	0.00079
9.00	0.0294	0.0753	0.00076
		Mittel:	0.00079

Dieser Versuch ist selbstverständlich mit den Versuchen in den Tabellen 10 und 11 vergleichbar, und beweist, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit des Marienglases etwa dreimal kleiner ist als die des Alabasters. Dies stimmt mit dem in unserer ersten Mitteilung gewonnenen Resultate überein, das seinerseits mit den Versuchen in den Tabellen 5 und 6 vergleichbar ist.

der Grenze des festen Stoffes sich eine adhärierende Schicht von der Dicke s bildet. Die Schicht habe unten (unmittelbar am festen Stoffe) die Konzentration C_1 (die der Sättigung), oben eine Konzentration C_2, die jedenfalls sehr nahe an C_1 steht. Der Auflösungsvorgang besteht nach Herrn DRUCKER: 1. in einer Diffusion längs der Schicht s, 2. in einer Konvektion in der übrigen Lösung. Da die durch s diffundierende Stoffmenge konstant ist, da sie nur durch s, C_1, C_2 bestimmt wird, und diese Menge in verschiedene Volumina durch Konvektion verteilt worden sein kann, so wird daraus natürlich von Herrn DRUCKER gefolgert, daſs die Auflösungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional dem Volumen zu erfolgen hat.[1] Da dies nicht zutrifft, so ist daraus zu schlieſsen, daſs die von Herrn DRUCKER gemachten Annahmen über die Beschaffenheit der adhärierenden Schicht, obgleich im Prinzip ganz wohl möglich, bei den Versuchsbedingungen nicht zutreffen. Wird kräftiges Umdrehen der Wassermenge aufgegeben und der Rührvorrichtung nur die Verteilung des gelösten auf das ganze Volumen zugestanden, wie dies wahrscheinlich bei der früheren für Arsentrioxyd von Herrn DRUCKER angewandten Methode der Fall war, so kann wohl vorkommen, daſs sich die Annahme des Herrn DRUCKER bewähren könnte. Daraus wäre jedoch nur zu schlieſsen, daſs die Methode zur Messung der Auflösungsgeschwindigkeit ungeeignet ist. Um die Unabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit vom Volumen und die Anwendung der logarithmischen Formel zu rechtfertigen, haben wir übereinstimmend mit NOYES und WHITNEY vorausgesetzt, daſs sich an der lösenden Oberfläche eine äuſserst dünne Schicht gesättigter Lösung bildet, aus der der gelöste Stoff für das ganze Volumen geschöpft wird, und die momentan, d. h. in unmeſsbar kleiner gegen die für die Konvektion nötige Zeit wieder durch Auflösen des festen Körpers gebildet wird — eine Annahme, die a priori ebenso gerechtfertigt wie die DRUCKER'sche erscheint. Auch unter dieser Annahme könnten wir vielleicht einen Einfluſs des Volumens auf die Lösungsgeschwindigkeit erwarten, in dem Falle

---

[1] Wir wiedergeben den Gedankengang Herrn DRUCKER's, statt sich seiner mathematischen Ableitung zu bedienen, da dieselbe ziemlich unklar von ihm angegeben ist. Es ist uns z. B. unbegreiflich, wie durch irgend welche experimentelle Anordnung die Defination der Konzentration hinfällig sein kann (S. 696 versus 8)! Ebenso wäre in der Gleichung (10), v konstant behalten, so muſste k (Auflösungskonstante) von der Konzentration abhängig sein, was doch Herr DRUCKER wohl nicht behauptet.

nämlich, wo die Umdrehungsgeschwindigkeit so gesteigert würde, dafs sie die Geschwindigkeit der Wiederbildung der gesättigten Schicht überträfe. Es wäre dann eben auch die zugeführte und auf verschiedene Volumina zu verteilende Stoffmenge konstant. Es läfst sich jetzt nicht angeben, ob dies wohl ausführbar wird.

Hält man an der Auffassung fest, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit durch die Diffusionsgeschwindigkeit bedingt wird, so erscheint es unerwartet, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit des Marienglases viel kleiner als diejenige des Alabasters ist. Man könnte wohl einwenden, dafs die quadratisch gemessene Oberfläche des Alabasters zu klein gefunden wird, da sie durch Erosion, was bei dem Marienglase nicht vorkommt, wesentlich vergröfsert wird. Dies wäre jedoch unrichtig, da auch bei einem und demselben Versuche mit Alabaster, wenn die Platten neu hergestellt gewesen sind, die Erosion stark hervortritt, ohne dafs dies ebenso wie bei den Platten von Benzoësäure vom Einflufs auf die Konstante wäre. Es erscheint uns richtiger, diesen Unterschied auf die Verschiedenheit der Adhäsionsverhältnisse an den glatten und mattierten Oberflächen des Gipses zurückzuführen. Vergleichende Untersuchungen über die Unterschiede der Lösungsgeschwindigkeit mit der Struktur des festen Körpers werden auch vielleicht über die bisher nicht in Betracht gezogene Wechselwirkung zwischen fester Phase und gesättigter Schicht eine Auskunft geben. Es erscheint jedoch überflüssig, näher in diese Betrachtungen einzugehen, bevor die mit gröfstmöglicher Drehgeschwindigkeit ausgeführten Versuche uns thatsächlichen Inhalt dazu geben werden.

Wir möchten nur noch kurz zwei von Herrn Drucker berührte Punkte betonen. Herr Drucker sagt:[1] „Was die Bemerkung von Bruner und Tolloczko anlangt, dafs ihre Konstante D als Diffusionskoëffizient zu gelten habe, weil die Form der Gleichung dieselbe sei, wie die des Diffusionsgesetzes, so beweist sie gar nichts.“ Herr Drucker scheint jedoch vergessen zu wollen, dafs in der analogen Gleichung auch dieselben Gröfsenwerte einzusetzen sind, wie in der Diffusionsgleichung. Ist doch die Gleichung für die Auflösungsgeschwindigkeit identisch mit der, die z. B. Beilstein[2] für seine Anordnung zur Bestimmung von Diffusionskoëffizienten angewendet hat. Wir glauben, dafs zwei Vorgänge, die durch

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 36, 699.
[2] *Lieb. Ann.* 99, 165; zitiert nach Ostwald, Lehrbuch I, S. 677.

identische Gleichungen mit denselben zahlenmäfsig ausgedrückten Gröfsenwerten geregelt werden, für identisch erklärt werden können.

Herr DRUCKER hebt hervor, dafs die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante katalytischen Einflüssen unterliege.[1] Die Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit des As_2O_3, durch die er diesen Satz als experimentell nachgewiesen zu glauben scheint, ist doch wenig geeignet, den allgemeinen Schlufs absolut gerechtfertigt zu machen. Es ist doch eine chemische Wechselwirkung des As_2O_3 mit den Katalysatoren (besonders mit den Basen) keineswegs — trotz der unvermehrten Löslichkeit des As_2O_3 in den katalysierten Flüssigkeiten — ausgeschlossen. Die Ausnahmestellung dieses Falles hat doch Herr DRUCKER selbst nachgewiesen, indem er gefunden hat, dafs die Auflösungsgeschwindigkeit des As_2O_3 im Gegensatze zu allen übrigen untersuchten Stoffen dem logarithmischen Gesetze nicht unterliegt. Bei $CaSO_4$ und bei Benzoësäure (in einem vorläufigen Versuche, der wegen Unfalles unterbrochen wurde und nicht mitgeteilt worden ist) haben wir keinen Einflufs der H-Ionen, des gewöhnlichsten aller Katalysatoren, finden können. Auch ist es kaum wahrscheinlich, dafs bei der Häufigkeit des Auflösungsvorganges katalytische Einflüsse, falls solche wirklich vorhanden, von der Laboratorium- oder Technikpraxis noch nicht gefunden worden wären. Unseres Wissens nach sind solche noch niemals beobachtet worden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich zusammenfassen:

1. Die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante ist vom Volum der Lösung unabhängig.
2. Die Rührgeschwindigkeit des Wassers übt einen entscheidenden Einflufs auf die Lösungsgeschwindigkeit.
3. Die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante ist auch von der Struktur des sich lösenden Stoffes abhängig.

[1] l. c. S. 700.

Krakau, II. chem. Lab. d. Jagiell. Univ., Ende Juli 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. August 1901.

Über das sogenannte Silberperoxynitrat.

Von

S. Tanatar.

Ritter (1804) und später Grotthus (1852) haben bemerkt, daſs bei der Elektrolyse von Silbernitrat zwischen Platinelektroden an der Anode eine schwarze, krystallinische Silberverbindung sich bildet, die sie für Silbersuperoxyd — Ag_2O_2 — gehalten haben. Später haben Fischer und besonders Mahla[1] mit der Darstellung und Analyse dieser Verbindung sich beschäftigt und gefunden, daſs sie Silbernitrat enthält, oder richtiger, bei 110° in Sauerstoff, Silberoxyd und Silbernitrat zerfällt. Fischer drückt die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $2Ag_2O_2$, $AgNO_3$, H_2O aus; Mahla bezeichnet sie als $5Ag_2O_2$, $2AgNO_3$, H_2O.

Die wichtige Thatsache, daſs diese Verbindung mehr Sauerstoff enthält als selbst reines Silbersuperoxyd — Ag_2O_2 —, scheint zuerst Berthelot gefunden zu haben, der ihre Zusammensetzung durch die Formel $4Ag_2O_3$, $2AgNO_3$, H_2O ausdrückt.[2] In der letzten Zeit haben Mulder und Sulc gezeigt,[3] daſs die Verbindung kein Wasser enthält; daſs sie bei 110° mehr Sauerstoff abgiebt, als reines Ag_2O_2 es liefern kann; daſs ihre Zusammensetzung sehr gut durch die Formel $Ag_7NO_{11} = 3Ag_2O_2$, $AgNO_5$ ausgedrückt wird. Man kann also an nehmen, daſs bei der Elektrolyse des Silbernitrats an der Anode Silberpernitrat — $AgNO_5$ — und Silberperoxyd — Ag_2O_2 — entstehen, die zu einer Doppelverbindnng zusammentreten. Daher ist die Verbindung „Silberperoxynitrat“ genannt.

Da die Angaben über die Zusammensetzung dieser Verbindung weit auseinander gehen und die Annahme der Bildung einer Über-

---

[1] *Ann.* 82, 289.

[2] Dammer, 2 B., 771.

[3] *Chem. Centrlbl.* 1897—1900; *Z. anorg. Chem.* 1896 und 1900.

salpetersäure bei der Elektrolyse der Nitrate mir wenig zulässig schien, so habe ich dieselbe einer neuen Untersuchung unterworfen, um besonders ihre Konstitution zu erklären. Um das letzte Ziel zu erreichen, habe ich einerseits die bei der Elektrolyse des Fluorsilbers entstehende, dem „Silberperoxynitrat" sehr ähnliche Verbindung dargestellt und untersucht. Andererseits beschäftigte ich mich mit der experimentellen Untersuchung der Frage, inwieweit es zulässig ist, die Existenz einer Übersalpetersäure anzunehmen, indem ich prüfte, ob überhaupt bei der Elektrolyse oder bei der Oxydation der Nitrate mit Wasserstoffsuperoxyd Pernitrate sich bilden, wenn auch in kleinen Mengen.

„Silberperoxynitrat" bekomme ich durch Elektrolyse einer bis 0° abgekühlten 25%igen Lösung von Silbernitrat zwischen Platinelektroden. In einem weiten Becherglase befindet sich ein gewöhnlicher unglasierter Thoncylinder; Becher und Cylinder werden mit Silberlösung gefüllt und ins Eiswasser gestellt. Die Anode taucht in das äufsere Gefäfs, die Kathode in den Thoncylinder. Die Trennung der Anodenflüssigkeit von der Kathodenflüssigkeit ist notwendig, weil es sonst unmöglich ist, ein reines Produkt zu erhalten, da die an der Kathode sich bildenden Silberkrystalle in der Richtung zur Anode wachsen, endlich mit dem Superoxyde in Berührung kommen und es zersetzen, indem Silber und Superoxyd Silberoxyd bilden. Bei lange dauernder Elektrolyse dringen die Silberkryställe sogar durch den Thoncylinder durch, kommen dann in Berührung mit Superoxyd und verunreinigen es. Man mufs Acht geben, dafs es nicht geschieht. Mit einer Batterie von 10 Chromsäureelementen bekomme ich in einer Stunde beinahe 5 g „Silberperoxynitrat" in kleinen metallglänzenden schwarzgrauen Krystallen. Bei der Dekantation und Waschen mit Wasser von 15—20° entwickeln die Krystalle Sauerstoff, aber diese Zersetzung scheint eine Grenze zu haben, denn bald ist sie kaum merkbar und zugleich enthält das Waschwasser fast kein Silber mehr. Bei mehrmaliger Darstellung habe ich am Ende immer ein Produkt von gleicher Zusammensetzung bekommen.

Die ausgewaschenen Krystalle werden in einem evakuierten Exsikkator mit Schwefelsäure im Dunkeln trocknen gelassen.

Die Analysen dieses Produktes stimmen mit denen Mulders und Sulc sehr gut überein. Die Krystalle enthalten kein Wasser und zersetzen sich bei 110° in Sauerstoff, Silberoxyd und Silbernitrat. Da diese Zersetzung stürmisch vor sich geht und das entweichende Gas etwas Silberoxyd mit sich reifst, so habe ich die Bestimmung des

Superoxydsauerstoffs in kleinen Kolben ausgeführt, deren Hals und Öffnung mit Papier umwickelt wurde. Dann setzt sich das mitgerissene Silberoxyd an Papier und bräunt es. Nur solche Versuche wurden als gelungen erachtet, bei denen das Papier sich nicht gebräunt hat. Das wird erreicht, wenn man den Kolben schräg stellt und die Krystalle an einem Punkte erhitzt: die Zersetzung erstreckt sich von selbst auf die ganze Masse. Man muſs sich aber überzeugen, daſs nichts der Zersetzung entgangen ist. Nach dieser Reaktion ziehe ich das Silbernitrat mit Wasser aus und bestimme das Silber darin. Das hinterbliebene Silberoxyd führe ich in Silber über und wäge, um mich zu überzeugen, daſs es keine andere Oxydationsstufe des Silbers enthält als Silberoxyd-Ag_2O.

Ich habe gefunden:

Superoxydsauerstoff	= 8.20 —	8.38 —	7.79 —	7.92 —	8.19 %
Silbernitrat . .	= 18.50 —	18.27 —	17.50 —	18.12	
Alles Silber . .	= 79.10 —	79.86 —	79.30 —	79.49	
Wasser	= 0.30 —	0.23 —	0.19 %.		

Wassergehalt wurde in besonderen Portionen bestimmt. Zu diesem Zwecke führte ich die Zersetzung des „Silberperoxynitrats" in einer Kugelröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohre aus, wobei Maſsregeln getroffen waren, um das Hinreiſsen des Silberoxyds in das Chlorcalciumrohr zu verhindern. Alle diese Bestimmungen sind ausgeführt mit nicht weniger als 0.7 g Substanz, einige mit 2—3 g. Diese Ergebnisse bestätigen die Angaben Mulders und führen zur Formel Ag_7NO_{11}, wonach aus der Verbindung theoretisch zu erhalten sind:

Superoxydsauerstoff	= 8.45 %,
Silbernitrat . .	= 17.97 „
Alles Silber . .	= 79.91 „

„Silberperoxynitrat" verliert langsam Sauerstoff: nach 9 Tagen fand ich in einer Portion, die frisch 8.19 % Superoxydsauerstoff enthielt, nur noch 6.16 %.

Zu den bekannten Eigenschaften dieser Verbindung kann ich hinzufügen, daſs sie mit Chlornatrium in der Kälte nicht in Wechselwirkung tritt und keine Spur vom Natriumsalze einer Übersalpetersäure giebt. Mit Jodkalium zersetzt sie sich, indem Jodsilber und jodsaures Kalium entstehen. Ich habe Gründe zu vermuten, daſs die bekannte braune Lösung des „Silberperoxynitrats" in kalter Sal-

petersäure ein Silbersalz enthält, worin Silber **mehratomig** erscheint. Meine diesbezüglichen Versuche sind aber noch wenig vorgeschritten.

Die Elektrolyse anderer Nitrate in neutraler und alkalischer Lösung und bei verschiedenen Umständen giebt an der Anode nichts, das berechtigen könnte, die Bildung einer Übersalpetersäure anzunehmen. Die Elektrolyse des Bleinitrats giebt Bleisuperoxyd, das nach Auswaschen keine Salpetersäure enthält. Nur grofse kompakte Massen des Superoxyds enthalten bis 1 % Bleinitrat, wohl aus der mechanisch eingeschlossenen Lauge stammend. Keine Pernitrate bilden sich auch bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Nitrate der Alkalien und alkalischer Erden. Gelegentlich dieser Versuche habe ich beobachtet, dafs Wasserstoffsuperoxyd oft die Eigenschaft besitzt, in Doppelverbindungen mit Salzen einzutreten oder das Krystallwasser zu vertreten. Über einige solcher Verbindungen berichte ich in folgender Arbeit.

Alle diese Versuche brachten mich zur Überzeugung, dafs man das sogenannte Silberperoxynitrat keineswegs als eine Doppelverbindung des Silberperoxyds (Ag_2O_2) mit Silberpernitrat ($AgNO_5$) auffassen kann. Den besten Beweis dafür giebt aber die Zusammensetzung des Produktes, das bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung des Fluorsilbers an der Anode entsteht. Dies Produkt läfst sich am besten ebenso bekommen wie „Silberperoxynitrat". Nur thut man gut, wenn man das Becherglas der Elektrolysierzelle mit einem Porzellangefäfsc ersetzt. Man bekommt eine Verbindung, die dem „Silberperoxynitrat" täuschend ähnlich ist und beim Erhitzen sich ebenso stürmisch unter Sauerstoffentwickelung zersetzt. Als feste Produkte dieser Zersetzung hinterbleiben Silberoxyd und Fluorsilber. Diese Verbindung enthält, zum Erstaunen, auch **mehr Superoxydsauerstoff als Silberoxyd** (Ag_2O_2). Die Analyse der Verbindung wurde ebenso geführt, wie die des „Silberperoxynitrats". Ich habe gefunden:

Superoxydsauerstoff = 8.28 — (8.94) — 8.34 — 8.31 %,
Fluorsilber . . . . . = 19.26 — (17.32) — 19.37 — 19.50 „ .

Sie enthält kein Wasser. Nach diesen Ergebnissen läfst sich die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $Ag_{15}Fl_3O_{16}$ ausdrücken, wonach sie theoretisch bei der Zersetzung bilden soll:

Superoxydsauerstoff = 8.27 %,
Fluorsilber . . . . . = 19.69 „ .

Kaum ist es möglich auch in diesem Falle anzunehmen, dafs ein Teil des Sauerstoffs an Fluor gebunden ist, das heifst, die Existenz einer Sauerstoffsäure des Fluors zu postulieren ($HFlO_3$ oder dergleichen), deren Silbersalz mit Silberoxyd (Ag_2O_3) zu einer Doppelverbindung zusammengetreten wäre. Wie bekannt, giebt ja Fluor keine Sauerstoffverbindungen. Aufserdem steht hier die an Fluor gebundene Silbermenge zu der an Sauerstoff gebundenen in einem anderen, nicht so einfachen Verhältnisse, wie im „Silberperoxynitrat“, so dafs es viel bedenklicher erscheint, diesen Körper als eine Doppelverbindung des Silbersuperoxyds mit dem Silbersalze einer Sauerstoffsäure des Fluors aufzufassen. Gewifs ist es viel einfacher und wahrscheinlicher, anzunehmen, dafs alles Sauerstoff an Silber gebunden ein Superoxyd bildet, das mit Fluorsilber zu einer Doppelverbindung zusammengetreten ist. Dann wird für diese Verbindung die Formel $4Ag_3O_4$, $3AgFl$ oder $2Ag_3O_4$, $1^1/_2 AgFl$ gelten. Man mufs also die Existenz des Silbersuperoxyds Ag_3O_4 annehmen. Dann ist auch „Siberperoxynitrat“ nichts anderes als $2Ag_3O_4$, $AgNO_3$.

Es bestätigen sich also die Angaben Berthelot's über die Existenz mehrerer Silbersuperoxyde. Es ist wahrscheinlich, dafs bei der Elektrolyse des Silbernitrats in der Kälte ein Superoxyd Ag_2O_3 entsteht, das aber rasch in das Superoxyd Ag_3O_4 übergeht. Es deutet darauf die Thatsache, dafs frisch bereitetes „Silberperoxynitrat“ fortwährend Sauerstoff abgiebt, bis es die Zusammensetzung $2Ag_3O_4$, $AgNO_3$ erlangt. Mulder hat bei der Elektrolyse des Silbersulfats eine Verbindung bekommen,[1] die er Silberoxysulfat nennt und als deren wahrscheinliche Formel $5Ag_2O_3$, $2Ag_2SO_7$ angiebt. Vielleicht enthält diese Verbindung eben das Superoxyd Ag_2O_3 und ist nichts anderes als $5Ag_2O_3$, $2Ag_2SO_4$. Der Unterschied zwischen dieser Formel und der von Mulder aufgestellten ist so gering, dafs nach beiden sehr naheliegende Zahlen für die prozentische Zusammensetzung sich berechnen.

Aufser der oben beschriebenen Verbindung — $2Ag_3O_4$, $1^1/_2 AgFl$ — habe ich noch eine von der Zusammensetzung — $2Ag_3O_4$, $AgFl$ — bekommen. Die erste Verbindung geht in die letzte über bei andauerndem Digeriren (auf dem Wasserbade!) und Waschen mit heifsem Wasser. Die Krystalle erleiden augenscheinlich keine Veränderung, die Analyse aber zeigt:

---

[1] *Chem. Centrlbl.* **1899.**

Gefunden:		Berechnet:
Superoxydsauerstoff	= 8.94 %	8.85 %
Fluorsilber	= 13.84 „	14.06 „ .

Diese Verbindung ist nach der Zusammensetzung ganz dem „Silberperoxynitrat“ analog. Ich mufs bemerken, dafs der Übergang der ersten Verbindung in diese zweite allmählich erfolgt und bei der Analyse man nicht immer so gut stimmende Resultate bekommt. Die Existenz zweier Doppelverbindungen des Silbersuperoxyds mit Fluorsilber kann zur Erklärung der in Klammern gestellten Zahlen der Analyse der Verbindung — $2Ag_3O_4$, $1^1/_2 AgFl$ — dienen. Die Existenz dieser zweier Doppelverbindungen bekräftigt die Richtigkeit der hier empfohlenen Konstruktion erwähnter Verbindungen. Vollends überzeugt mich daran die Unmöglichkeit, Pernitrate, Oxyfluorate und Oxysulfate (diese letzte bei gewissen Verhältnissen) weder bei der Elektrolyse noch bei der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds zu bekommen. Gelegentlich dieser Untersuchungen habe ich nur einige Doppelverbindungen des Wasserstoffsuperoxyds mit Salzen beobachtet, worüber ich in folgender Arbeit berichten will.

Odessa, Chem. Laboratorium d. Neuruss. Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1901.

Die „roten" Alkalichromoxalate.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und ROBERT COHN.

Vor längerer Zeit hat der eine von uns in einer ausführlichen Untersuchung über einige komplexe Oxalate[1] auch die sogenannten „roten" Alkalichromoxalate, die schon vorher zum Teil von CROFTS und dann von E. A. WERNER[2] dargestellt waren, genauer studiert.

Dieselben wurden erhalten, wenn eine mit Chromhydroxyd abgesättigte Lösung von drei Molekülen Oxalsäure mit einem Molekül neutralem Alkalioxalat versetzt wurde, und die nicht zu weit eingedampfte Lösung der Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur überlassen wurde. Die anfänglich grünroten Lösungen nahmen allmählich eine purpurrote Färbung an und gaben reiche Ausbeuten der gut krystallisierenden tiefroten Salze.

Die Verbindungen wurden damals ebenso wie analoge Aluminiumsalze, als Salze einer einbasischen komplexen Chromoxalsäure angesprochen und strukturchemisch durch die Formel:

$$\begin{array}{l}\mathrm{COO}\diagdown \\ \;| \qquad\quad \rangle \mathrm{Cr-OOC-COOM^{I}} \\ \mathrm{COO}\diagup\end{array}$$

erklärt.

Mit dieser Annahme stimmten die bei der Messung der äquivalenten Leitfähigkeit erhaltenen Werte[3] gut überein; nicht damit in Übereinstimmung zu bringen war dagegen der beim Kalisalze $KCr(C_2O_4)_2 + 5\,H_2O$ gemachte Befund, der mit den Angaben E. A. WERNER's übereinstimmte, dafs die Verbindung bei 180° noch ein Molekül Wasser fest gebunden hatte, das jedenfalls als Konstitutionswasser zu betrachten ist.

[1] *Z. anorg. Chem.* **11**, 175.

[2] *Journ. Chem. Soc.* **53**, 406 und 609.

[3] *Z. anorg. Chem.* **21**, 17.

Eine erneute Revision dieser Beobachtungen führte uns schon vor einiger Zeit zu einer wesentlich anderen Auffassung dieser Verbindungen, die wir angesichts der letzthin erschienenen Untersuchungen von A. WERNER[1] über Chromverbindungen hier kurz veröffentlichen wollen.

Erhitzt man zur Konstitutionswasserbestimmung die roten Chromoxalate allmählich im Trockenschrank, so bemerkt man, dafs dieselben bis 110° Wasser abgeben, ohne ihren äufseren Habitus wesentlich zu verändern. Weiteres Erhitzen bis auf 140° bringt keine Gewichtsabnahme hervor und erst über dieser Temperatur ist wieder ein Wasserverlust zu konstatieren. Hierbei ist jedoch nunmehr eine Veränderung eingetreten; die roten Salze haben eine Grünfärbung angenommen und sind nicht mehr klar in Wasser löslich. Die früheren Konstitutionswasserbestimmungen, sowohl die von E. A. WERNER wie die von uns ausgeführten dürften mithin nicht einwandsfrei sein, da nur der zersetzte Körper noch ein Molekül Wasser enthielt, und ausschlaggebend ist nur der Wassergehalt zwischen 105 und 130°.

Bei diesen Temperaturen hatten nun sämtliche untersuchte Salze einen Gehalt von 2 Mol. Konstitutionswasser, und mithin dürften diese Verbindungen den Anschauungen A. WERNER's entsprechend zu bezeichnen sein als dioxalatodiaquochromisaure Salze der Zusammensetzung

$$\left[Cr\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]M^I + aq.$$

Die analytische Untersuchung der drei Alkalisalze ergab folgende Resultate:

$$\left[Cr\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]K + 3\,H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:
K	10.92 %	10.81 %
Cr	14.56	14.70
C_2O_4	49.31	49.19
H_2O	25.21	25.24 aus Diff.

Wasserverlust bei 110°

Berechnet für $3\,H_2O$:	Erhalten:	
15.12 %	15.32	15.32 %

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1579.

$$\left[Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2O_4)_2}{(H_2O)_2}\right]NH_4 + 3\,H_2O.$$

Berechnet:		Erhalten:
NH_4	5.36 %	5.22 %
Cr	15.48	15.32
C_2O_4	52.38	52.53
H_2O	26.78	26.93 aus Diff.

Wasserverlust bei 110°

Berechnet für $3\,H_2O$:	Erhalten:	
16.08	16.30	16.60 %

$$\left[Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2O_4)_2}{(H_2O)_2}\right]Na + 5\,H_2O.$$

Berechnet:		Erhalten:	
Na	6.10 %	6.18	6.08 %
Cr	13.78	13.79	13.82
C_2O_4	46.68	46.32	
H_2O	33.42		

Wasserverlust bei 110°

Berechnet für $5\,H_2O$:	Erhalten:	
23.90	23.30	23.60 %

Die roten Chromoxalate sind hiernach Aquoverbindungen, die analog konstituiert sind wie das schon lange bekannte „ERDMANN'sche Salz" $\left[Co\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(NO_2)_4}\right]K$ und die von A. WERNER und RICHTER[1] untersuchten ammoniakalischen Chromsulfocyanverbindungen, z. B. das „REINECKE'sche Salz" $\left[Cr\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{(SCN)_4}\right]K$.

Es war daher zu erwarten, daſs diese Aquoverbindungen sich leicht in analoge Amminsalze würden überführen lassen. Thatsächlich ist dies der Fall: übergieſst man die fein gepulverten roten Chromoxalate mit der berechneten Menge 20%igen Ammoniaks — 2 Mol. NH_3 auf je 1 Mol. des roten Salzes — so verflüssigt sich unter bedeutender Erwärmung die ganze Masse. Erwärmt man nun vorsichtig etwa 10 Minuten lang unter Umschwenken im Wasserbade auf ungefähr 50—60° bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, so scheidet sich beim Erkalten ein Gemisch hellgrüner Krystalle aus. Dieselben bestehen, wie wiederholte Analysen zeigten, un-

[1] *Z. anorg. Chem.* 15, 243.

zweifelhaft aus Chromamminoxalaten, doch scheinen sich gleichzeitig mehrere Körper zu bilden, deren Trennung uns noch nicht ganz gelungen ist.[1] Die Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

In der Reihe der Chromoxalate, in der man, der WERNER'schen Theorie folgend, die „blauen" Verbindungen als trioxalatochromisaure Salze $[Cr(C_2O_4)_3]M^I_3$, die „roten" Verbindungen als dioxalatodiaquochromisaure Salze auffassen kann, könnte man auch die Existenz eines nicht ionisierenden Trioxalatohexaaquodichroms $\left[Cr_2{(C_2O_4)_3 \atop (H_2O)_6}\right]$ für möglich halten. Wir waren zuerst geneigt, hierfür das nicht krystallisierende violette oxalsaure Chromoxyd anzusprechen, das man erhält, wenn man Oxalsäure in der Siedehitze mit Chromoxydhydrat absättigt. Die aufserordentlich niedrige molekulare Leitfähigkeit der Lösungen dieses Körpers[2] schienen diese Annahme zu bestätigen. Wiederholte Analysen der lufttrockenen Substanz führten jedoch zu Werten, die bisher nur angenähert auf die erwartete Formel stimmten.

In neuester Zeit ist es nun WYROUBOFF[3] gelungen, durch Umsetzung frisch dargestellter 15%iger Chromoxydsalzlösungen in der Kälte mit neutralen Alkalioxalaten ein unlösliches Chromoxalat darzustellen, das sich in prächtigen rotvioletten Nadeln ausscheidet und sehr leicht unter Wasserverlust in ein silbergraues Produkt übergeht. WYROUBOFF teilt dem ersten Salz die Formel $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 25\,H_2O$, dem zweiten die Formel $Cr_2(C_2O_4)_3 \cdot 13\,H_2O$ zu. Beide Hydrate sind wie gesagt im Wasser zunächst unlöslich; geben aber beim Kochen oder beim Stehen unter Wasser grüne Lösungen, aus

[1] Aus dem „roten" Kalisalz wurde einmal eine Aminverbindung erhalten, die mit ziemlicher Sicherheit jetzt schon als dioxalatodiaminchromisaures Kalium angesprochen werden kann.

$$\left[Cr{(NH_3)_2 \atop (C_2O_4)_2}\right]K + 3\,H_2O.$$

	Berechnet:	Erhalten:
K	10.96 %	11.08 %
Cr	13.60	13.74
NH_3	9.55	7.89
C_2O_4	49.44	49.60

Bei Wiederholung des Versuches wurden jedoch mehrfach etwas anders zusammengesetzte Produkte erhalten.

[2] Vergl. *Z. anorg. Chem.* **11**, 238.

[3] *Bull. soc. minéral. franç.* **24**, 86—92.

denen sie jedoch nicht mehr regenerierbar sind. Die getrockneten Salze verwandeln sich beim Stehen selbst in verschlossenen Gefäfsen nach einigen Tagen in eine violette sirupöse Masse, offenbar das nicht krystallisierende oxalsaure Chromoxyd.

Die Nachprüfung dieser interessanten Beobachtungen bestätigte sie in allen Einzelheiten; nur wurde für das lufttrockene silbergraue Salz, das sich sehr schnell aus dem violetten krystallisierenden Hydrat sowohl beim Liegen an der Luft, wie beim Behandeln mit absolutem Alkohol bildet, etwas abweichende Werte für den Wassergehalt ermittelt. Vor allem ergaben sehr genaue Wasserbestimmungen bei 110°, dafs dabei von den 16 Mol. Wasser 6,. nicht, wie Wyrouboff findet, von 13 4 zurückbleiben.

$$Cr_2(C_2O_4)_3 . 16\,H_2O.$$

Berechnet:		Erhalten:		Erhalten Wyrouboff für $Cr_2(C_2O_4)_3.13H_2O$:
Cr_2O_3	23.17	23.08	23.10	25.67 %
C_2O_3	32.93	33.13	33.20	
H_2O	43.90			

Wasserverlust bei 110°

Berechnet für $10\,H_2O$	Erhalten:			
27.44	27.59	27.75	27.68	26.87 %

Man könnte also hiernach annehmen, dafs hier ein Hydrat des Trioxalatohexaaquodichroms $\left[Cr_2{(C_2O_4)_3 \atop (H_2O)_6}\right] . 10\,H_2O$ vorläge und die Unlöslichkeit der Verbindung könnte diese Annahme bestätigen. Jedoch der bei der Wasserverlustbestimmung bei 110° verbleibende Rückstand hat ganz andere Eigenschaften als das graue Salz: er hat eine grüne Farbe und ist leicht wasserlöslich. Es ist also leicht möglich, dafs beim Erhitzen eine Umwandlung in das nicht krystallisierende Chromoxalat erfolgt und dafs dieses doch als die nicht dissoziierende Verbindung anzusprechen ist.

Diese Verhältnisse — es liegen hier offenbar ähnliche Verbindungen vor wie die verschiedenen Chromchloride — sind also noch nicht geklärt; sie sollen demnächst noch genauer studiert werden.

Wissenschaftlich-chem. Labor., Berlin N., 19. Juli 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1901.

Zur Kenntnis einiger allotroper Modifikationen von anorganischen Verbindungen.

Von

W. Herz.

Obgleich einige Fälle von Allotropie bei festen anorganischen Körpern zu den Grundlagen unserer Wissenschaft gehören, wird dennoch auf die allgemeine Häufigkeit dieser Erscheinung in den meisten Lehr- und Handbüchern der anorganischen Chemie nicht genügend hingewiesen. Es ist eins von den vielen Verdiensten der Ostwald'schen Bücher, diese Häufigkeit entschieden betont und zu gleicher Zeit mit van't Hoff (Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Hft. II, 125) die Gesetzmäſsigkeiten angegeben zu haben, welche hier vorwalten. Vor allem ist zu beachten, daſs stets die weniger stabile Form vor der stabileren entsteht, und daſs die weniger stabile die löslichere ist.

Ich habe bereits vor kurzer Zeit zwei hierher gehörige Fälle beschrieben.[1] In dem einen Falle handelte es sich um das Aluminiumhydroxyd, das, wie Prescott[2] gezeigt hat, im frischgefällten Zustand zu seiner Lösung für jedes Mol. Aluminium ein Mol. Natriumhydroxyd braucht, während in der von mir beschriebenen Modifikation, die durch allmähliche Umlagerung aus dem frischgefällten Hydroxyd entsteht, jedes Mol. Aluminium drei Mol. Natriumhydroxyd zur Auflösung erfordert. Der zweite Fall betraf das Kobaltsulfid. Werden Kobaltsalzlösungen durch Schwefelammonium gefällt, so entsteht ein Sulfid, das selbst sehr verdünnten Säuren gegenüber sehr unbeständig ist und unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelöst wird. Läſst man aber dieses Sulfid an der Luft stehen, so geht es in eine stabile unlösliche Modifikation über.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 25, 155 und 27, 390.

[2] *Journ. Am. Chem. Soc.* 2, 27.

Ich möchte jetzt über einige weitere Versuche berichten, die ich nach derselben Richtung hin sowohl mit positivem wie mit negativem Erfolge unternommen habe.

Über das Nickelsulfid.

Ebenso wie beim Kobalt ist auch das analytische Verhalten des Nickels insofern besonders interessant, als $Ni^{\cdot\cdot}$-Ionen selbst in schwach sauren Lösungen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, während das durch Schwefelammonium erzeugte Nickelsulfid schwachen Säuren gegenüber sehr beständig ist. Zur näheren Untersuchung dieser Löslichkeitsverhältnisse habe ich dieselben Versuche wie beim Kobalt angestellt und dieselben Ergebnisse erhalten.

Aus einer Lösung von Nickelsulfat wurde Nickelsulfid durch Schwefelammonium gefällt und sorgfältig mit Wasser dekantiert. Giefst man von diesem Niederschlage, der bei solcher Behandlung ziemlich vor Luftzutritt geschützt ist, das Wasser ab und behandelt das feuchte Nickelsulfid mit Salzsäure von der Normalität 0.5 $H^{\cdot}$, die durch das vorhandene Wasser noch stark verdünnt wird, so löst sich das Sulfid auf, wie sowohl die starke Schwefelwasserstoffentwickelung (nachweisbar durch Geruch und Schwärzung von $Pb^{\cdot\cdot}$) als auch die Grünfärbung der Säure anzeigt. Wird das Nickelsulfid abgesaugt und mehrere Tage an der Luft stehen gelassen, so beobachtet man beim Schütteln des Niederschlages mit einer Salzsäure von der genannten Normalität keinen Schwefelwasserstoffgeruch mehr. Analog wie beim Kobaltsulfid ist jedoch auch hier noch eine Auflösung wahrnehmbar; in der Flüssigkeit können aber sofort durch $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen SO_4''-Ionen nachgewiesen werden, was nach dem in meiner letzten Arbeit[1] Gesagten beweist, dafs die Auflösung zuerst vor sich geht nach der Gleichung

$$NiS + 2H^{\cdot} = Ni^{\cdot\cdot} + H_2S,$$

während zuletzt die Reaktion in folgender Weise verläuft:

$$NiS + 4O = NiSO_4 = Ni^{\cdot\cdot} + SO_4''.$$

Die Oxydation des Sulfids in das Sulfat ist so bedeutend, dafs das schwarze Nickelsulfid sich beim Stehen an der Luft mit einer grünen Schicht von Nickelsulfat überzieht.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 27, 391.

Das Nickelsulfid entsteht also zuerst in einer wenig stabilen löslichen Modifikation, die allmählich in die stabile unlöslichere Form übergeht.

Über das Chromhydroxyd.

Das Chromhydroxyd ist in zwei Modifikationen leicht darstellbar. Setzt man zu einer Chromalaunlösung Alkalilauge, so entsteht ein grün-blauer Niederschlag eines Hydroxydes, das sich leicht in einem Überschufs des Fällungsmittels löst. Wird dagegen dieses durch OH′ gefällte lösliche Hydroxyd abgesaugt, gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet, so entsteht ein Hydroxyd, das in Alkalilaugen unlöslich ist. Selbst nach tagelangem Schütteln mit Natronlauge ist die gelöste Chromhydroxydmenge so gering, dafs sie nicht quantitativ bestimmbar ist. Es sind auch hier die anfangs erwähnten Charakteristika der Allotropie vorhanden, indem zuerst die wenig stabile lösliche Form entsteht, die sich in die stabile unlösliche umwandelt.

Obgleich zahlreiche Nachweise über das Chromhydroxyd in der Litteratur vorhanden sind,[1] so sind doch die Angaben über die hier erwähnten allotropen Formen noch so unvollständig, dafs auf meine Veranlassung hin im Breslauer Chemischen Universitätslaboratorium eine ausführliche Untersuchung über das Chromhydroxyd vorbereitet wird.

Über das Zinkoxyd.

Bei diesem Körper sind meine Untersuchungen insofern von negativem Erfolge gewesen, als hier allotrope Modifikationen — soweit bis jetzt Versuche vorliegen — nicht existieren.

Ich war von vornherein sehr zur Annahme zweier allotroper Zustände, des in der Kälte stabilen weifsen und des in der Wärme stabilen gelben Zinkoxydes, geneigt. Über die Umwandlung dieser beiden Formen wird in den meisten Lehrbüchern nur mit den wenigen Worten berichtet „dafs das weifse Zinkoxyd in der Wärme (dunkle Rotglut) gelb wird und beim Erkalten wieder seine weifse Farbe annimmt“. Um diese Verhältnisse näher zu studieren, erwärmte ich auf einem Metallbade in einem Tiegel feingepulvertes weifses Zinkoxyd unter häufigem Rühren und las die Temperatur an einem in das Zinkoxyd hineingestellten Thermometer ab. Bei

[1] Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie 3, 528.

ca. 250° wurden in der anfänglich rein weifsen Masse gelbe Farbtöne wahrnehmbar, und es war zunächst zu erwarten, dafs hier der Umwandlungspunkt läge. Bei längerem Erhitzen auf 250° hätte sich dann aber das ganze Pulver in die gelbe Modifikation umwandeln und die gelbe Farbe immer mehr hervortreten müssen. Das war aber selbst nach stundenlangem Erwärmen bei dieser Temperatur nicht der Fall: der Farbenton blieb ganz unverändert. Wurde die Erwärmung aber allmählich gesteigert, so wurde auch die gelbe Farbe deutlicher, um beim Sinken der Temperatur langsam wieder zu verschwinden. Es kann hier also keine Umwandlung in eine allotrope Modifikation vorliegen, die an einen Umwandlungspunkt gebunden sein müfste, sondern es handelt sich um eine von der Temperatur abhängende dauernde Änderung. Soweit waren meine Untersuchungen gediehen, als ich fand, dafs Ostwald diese Erscheinung bereits in seinen „Grundlinien" (S. 631) bespricht und als Grund für die Farbänderung angiebt, dafs das Gebiet, in dem Zinkoxyd Strahlen absorbiert, von dem ultravioletten Teil, wo es sich bei gewöhnlicher Temperatur befindet, beim Erwärmen nach dem sichtbaren violetten Teile des Spektrums wandert, wodurch die weifse Farbe in gelb umschlägt. Obgleich Ostwald die hier beschriebene Erscheinung also bereits früher genau kannte, stehe ich doch nicht an, dieselbe hier nochmals wiederzugeben, da aus den Angaben in den „Grundlinien" nicht mit Sicherheit zu ersehen ist, ob vorher ein exakter Beweis für die Richtigkeit der Ostwald'schen Anschauung vorgelegen hat, wie er hier von mir gegeben werden konnte, und da in der Zeitschriftenlitteratur der letzten Zeit überhaupt nichts über diesen Gegenstand veröffentlicht worden ist.

Chemisches Institut der Universität Breslau.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juli 1901.

Über die Silbersubhaloide.

Von

Dr. KOLOMAN EMSZT.

Die Existenz und Darstellung der Silbersubhaloide beschäftigt schon seit langer Zeit die Forscher, ohne dafs es gelungen wäre in dieser Frage etwas Sicheres festzustellen.

In neuerer Zeit teilt Dr. VOGEL[1] eine Serie von Versuchen mit, vermöge welcher es seiner Ansicht nach gelang, die Frage der Subhaloide auf sehr einfache Weise zu lösen und sowohl das Silbersubchlorid als auch Bromid bezw. Jodid darzustellen.

VOGEL setzt voraus, wenn Cupribromid mit Silbernitrat nach der Formel:

$$CuBr_2 + 2AgNO_3 = 2AgBr + Cu(NO_3)_2$$

Bromsilber ergiebt, so ist es wahrscheinlich, dafs aus Cuprobromür und Silbernitrat nach Formel

$$Cu_2Br_2 + 4AgNO_3 = Ag_4Br_2 + 2Cu(NO_3)_2$$

Silbersubbromid entstehen, oder aber das Gemenge von Silber und Silberbromid ausfallen wird.

$$Cu_2Br_2 + 4AgNO_3 = 2Ag + 2AgBr + 2Cu(NO_3)_2.$$

Den entstandenen grauen Niederschlag untersuchte er nach dem Auswaschen und Trocknen und fand dessen Zusammensetzung mit jener des Silbersubbromids identisch.

Auf ähnliche Art stellte er auch das Silbersubchlorid und Silbersubjodid dar, deren prozentuelle Zusammensetzung er mit der Zusammensetzung von Ag_4Cl_2 und Ag_4J_2 übereinstimmend fand.

Dafs der so dargestellte Körper eine chemische Verbindung ist, beweist er, indem er denselben längere Zeit der Wirkung von Quecksilber aussetzt, welches aus demselben kein Silber herauslöste.

---

[1] *Photogr. Mitteilungen* **36**, 344.

Unter dem Mikroskope erscheint das Pulver vollkommen homogen. Salpetersäure löst Silber heraus und Chlor-, Brom- bezw. Jodsilber bleibt zurück. Mit Natriumthiosulfat erhält man Silber als Rückstand und Chlor-, Brom- und Jodsilber geht in Lösung.

An der Luft ist es beständig; unter der Einwirkung des Lichtes erleidet seine Farbe nur eine geringfügige Veränderung.

Auf Grund dieser Eigenschaften hält VOGEL die dargestellte Substanz für das Subhaloid des Silbers und nicht das Gemenge von feinzerteiltem Silber und Silberhaloid.

Die Frage wäre somit, wenn nach der VOGEL'schen Methode thatsächlich eine Verbindung und kein Gemenge resultiert, gelöst. Doch besitzen die Experimente VOGEL's nicht genügend Beweiskraft, umsomehr, da die erhaltene Substanz gegen Salpetersäure und Natriumthiosulfat dasselbe Verhalten zeigt, wie ein Gemenge von Silbersubhaloiden und Silber.

Es kann zwar angenommen werden, diese Reagentien wirken zersetzend, doch kann diese Verbindung mit jener nicht analog sein, die angeblich durch die Wirkung des Lichtes auf der photographischen Platte entsteht und nicht mit jener, welche die bisherigen Forscher fanden, der gegenüber sich verdünnte Salpetersäure wirkungslos zeigt. Die einzige Beobachtung, welche den Beweis für eine chemische Verbindung erbringen würde, ist die, daſs Quecksilber kein Silber daraus löst.

Prof. Dr. BÉLA V. LENGYEL hatte die Freundlichkeit, meine Aufmerksamkeit auf diese Abhandlung zu lenken; ich möge die Frage zum Gegenstande eines eingehenden Studiums umsomehr machen, da — wenn diese Subhaloide auf so einfache Art darzustellen wären — durch gründliches Studium ihrer Eigenschaften leicht erkannt werden könnte, ob die Umwandlung der Silberhalogene und das latente Bild der photographischen Platte durch die Einwirkung des Lichtes der Entstehung von Subhaloiden zuzuschreiben sei.

Meine erste Aufgabe war, diese Substanzen rein darzustellen, wobei ich nach der Vorschrift VOGEL's vorging.

Die sorgfältig dargestellten Cu_2Cl_2, Cu_2J_2 und Cu_2Br_2 versetzte ich in gutschlieſsenden Glasgefäſsen mit einem Überschuſs konzentrierter (1 : 10) Silbernitratlösung. Die Reaktion beginnt sofort. Es bildet sich ein Niederschlag, der im ersten Momente tiefschwarz ist, nach einigen Minuten jedoch grau wird. Nach kurzem Absitzen

filtrierte ich und trocknete nach gründlichem Auswaschen den Niederschlag aus.

Die so dargestellten Substanzen unterzog ich der Untersuchung und bestimmte in jeder die Quantität des Silbers, Chlors, Broms bezw. Jods. Die Resultate dieser Analysen stellte ich in folgender Tabelle zusammen:

Die Daten der Analyse auf Prozente umgerechnet.

		Gefunden		Die aus der Formel Ag_4Cl_2 berechnet	
		Ag	Cl	Ag	Cl
Silbersubchlorid	I	85.56 %	14.44 %	85.89 %	14.11 %
„	II	85.49	14.51		
		Ag	Br	Ag	Br
Silbersubbromid	I	73.57	26.43	73.00	27.00
„	II	73.45	26.55		
		Ag	J	Ag	J
Silbersubjodid	I	63.35	36.65	63.02	36.98
„	II	63.42	36.58		

Die Resultate stimmen demnach mit der Konstitution des Silbersubchlorids, Subbromids und Subjodids überein. Dies kann jedoch bei weitem noch kein Beweis dafür sein, daſs hier thatsächlich eine Verbindung und kein Gemenge vorliegt, denn geht die Reaktion nach der zweiten Formel vor sich und resultiert demnach feinzerteiltes Silber und Silberchlorid, so muſs die prozentuelle Zusammensetzung dieses Gemenges analog mit jener der Verbindung sein, da

$$Ag_4Cl_2 = 2Ag + 2AgCl.$$

Zur Klärung dieser Frage machte ich einige qualitative Versuche. Vogel erwähnt in seiner Abhandlung, daſs Salpetersäure Silber herauslöst und das Silberchlorid zurückläſst. Diese Eigenschaft benutzte ich bereits bei der Bestimmung des Chlors, Broms und Jods. Dann wog ich die in Lösung gegangene Silbermenge und das in Salpetersäure unlösliche Silberchlorid. S. Tabelle S. 34[illegible].

Es zeigte sich, daſs die Salpetersäure aus 1 Mol. der Verbindung zwei Atom Silber löste und 2 Mol. Silberchlorid zurückblieben. Diesen Resultaten schreibe ich [illegible] Wichtigkeit zu, weil sie den bisherigen Erfahrungen widersprechen.

Relative Quantität des Silbers und der Silberhaloide in Prozenten.

	Gefunden		Die aus dem Gemenge 2 Ag + 2 AgCl berechnete prozentuelle Quantität	
	Ag	AgCl	Ag	AgCl
Silbersubchlorid I	42.59 %	57.41 %	42.93 %	47.05 %
„ II	42.54	57.45		
	Ag	AgBr	Ag	AgBr
Silbersubbromid I	36.28	63.70	36.49	63.51
„ II	36.20	63.80		
	Ag	AgJ	Ag	AgJ
Silbersubjodid I	32.40	68.55	32.50	68.50
„ II	32.45	68.55		

Guntz,[1] der das Silbersubchlorid und Subjodid aus dem Silbersubfluorid darstellte, erwähnt nämlich, dafs diese Verbindungen von Salpetersäure nicht zersetzt werden, dieselbe daraus kein Silber löst. Eder[2] bewies durch Experimente, dafs auf einer exponierten Platte, welche in Salpetersäure liegen gelassen, sodann nach gründlichem Abspülen in den Entwickler gebracht wird, das Bild hervortritt. Diese Resultate beweisen, dafs das von Vogel dargestellte Produkt weder mit dem unter Einwirkung des Lichtes entstandenen Subchlorid, noch mit dem Guntz'schen Subchlorid identisch ist.

In Ammoniak ist Chlorsilber leicht, Bromsilber schwerer löslich, Jodsilber unlöslich. Ich versuchte, wie sich die in Rede stehenden Körper dem Ammoniak gegenüber verhalten und machte dieselbe Wahrnehmung, wie beim Versuche mit Salpetersäure. Es blieben nämlich zwei Atome Silber ungelöst zurück, während 2 Mol. Chlor- und Bromsilber in Lösung gingen; das unlösliche Jodsilber blieb unverändert.

Die Resultate der quantitativen Bestimmung sind folgende:

(S. Tabelle, S. 350.)

Natriumthiosulfat löst Chlorsilber heraus. Auch diesen Versuch stellte ich quantitativ an und das Resultat stimmt mit jenem meiner beiden vorherigen Versuche überein. Auch dieses Lösemittel

[1] *Compt. rend.* **112**, 1212.
[2] *Jahrb. f. Photographie* **1900**, 81.

Das Verhältnis der in Ammoniak gelösten Silberhaloide zum zurückgebliebenen metallischen Silber.

	Gefunden		Die aus dem Gemenge 2 Ag + 2 AgCl berechnete prozentuelle Quantität	
	Ag	AgCl	Ag	AgCl
Silbersubchlorid I	42.59 %	57.39 %	42.93 %	57.05 %
„ II	42.58	57.42		
	Ag	AgBr	Ag	AgBr
Silbersubbromid I	36.20	63.80	36.49	63.51
„ II	36.20	63.80		
	Ag	AgJ	Ag	AgJ
Silbersubjodid I	unverändert			
„ II				

löst die Silberhaloide heraus und unverändertes Silber bleibt zurück. Bei diesen Bestimmungen hielt ich die abermalige Abscheidung der in Lösung gegangenen Silberhaloide für unnötig, da die Silbermenge mit der in den vorhergehenden Tabellen enthaltenen prozentuellen Quantität des Silbers übereinstimmt.

Prozentuelle Quantität des nach der Wirkung des Natriumthiosulfats unverändert zurückgebliebenen metallischen Silbers.

	Gefunden		Die aus dem Gemenge 2 AgCl berechnete prozentuelle Quantität	
	Ag	AgCl	Ag	AgCl
Silbersubchlorid I	42.55 %	—	42.93 %	—
„ II	42.54	—		
	Ag	AgBr	Ag	AgBr
Silbersubbromid I	36.23	—	36.49	—
„ II	36.20	—		
	Ag	AgJ	Ag	AgJ
Silbersubjodid I	32.40	—	32.50	—
„ II	32.45	—		

Die Wirkung des Natriumthiosulfats stimmt demnach mit der des Ammoniaks überein. All diese quantitativen Untersuchungen lassen es zweifelhaft erscheinen, ob der in Frage stehende VOGEL'sche

Körper eine chemische Verbindung ist, denn es ist nicht wahrscheinlich, daſs diesen Subhaloiden gegenüber die erwähnten verschiedenen Lösemittel ein gleiches Verhalten an den Tag legen würden.

Die aus Cuprochlorid, Bromid und Jodid dargestellten Silbersubhaloide erleiden meinen Erfahrungen gemäſs durch Einwirkung des Lichtes eine Umwandlung. Dieselbe erfolgt besonders beim Chlorid und Bromid ziemlich rasch. Wenn wir annehmen, daſs diese Subhaloidverbindungen unter der Einwirkung des Lichtes entstehen, was wir nach den Versuchen LUTHER's[1] als wahrscheinlich betrachten können, so kann das Licht auf die künstlich dargestellten unmöglich von Wirkung sein, gehen wir ja doch eben aus der Voraussetzung aus, daſs sie unter der Einwirkung des Lichtes entstehen.

In der Photographie wird als Grund für die Entstehung des latenten Bildes die Bildung von Subchlorid betrachtet. Dieses latente Bild wird vermittelst des Entwicklers dadurch sichtbar, daſs die durch Einwirkung des Lichtes entstandenen Subhaloide zersetzt und zu metallischem Silber reduziert werden. Demnach würden sich die VOGEL'schen Subhaloidverbindungen, der Wirkung des Entwicklers ausgesetzt, ebenso verhalten und es entstünde in diesem Falle reines metallisches Silber, welches sich gut ausgewaschen in Salpetersäure vollständig lösen würde. Dies geschah bei keinem meiner Versuche; der dem Einwirken des Entwicklers einige Minuten ausgesetzte Körper enthielt immer Silberchlorid, da er sich nicht in einem einzigen Falle in Salpetersäure löste, während der Niederschlag nach Übersättigung der Salpetersäure mit Ammoniak vollständig aufgelöst wurde.

Der überzeugendste Versuch VOGEL's war der, wonach Quecksilber selbst nach längerem Stehen aus der Substanz kein Silber löste. Ich wiederholte dieses Experiment mit dem von mir dargestellten Körper.

Ich reinigte das Quecksilber sorgfältig und untersuchte es auf Silber; es enthielt keins. Sodann trocknete ich das dargestellte Subchlorid vollständig aus und gab von der trockenen Substanz etwa 2 g in eine Glasröhre, schüttete 10 g Quecksilber hinzu, verstopfte die Röhre, schlug sie in schwarzes Papier und befestigte sie an einem Schüttelapparat. Nach halbstündigem Schütteln reinigte ich durch Filtrieren das Quecksilber von dem daran haftenden

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1900), 680.

Chloride und löste es in Salpetersäure. Als ich die Lösung mit Salzsäure versetzte, erhielt ich einen weifsen käsigen Niederschlag, welcher sich nach dem Auswaschen in Ammoniak gänzlich löste, demnach sich als Silberchlorid erwies. Den Versuch mit Bromid und Jodid wiederholt, enthielt das Quecksiber stets Silber.

Behufs Feststellung dessen, dafs die Substanz thatsächlich ein Gemenge von sehr fein verteiltem metallischen Silber und Silberchlorid ist, stelle ich noch einen Versuch an. Den Grundgedanken hierzu lieferte die Verschiedenheit des spezifischen Gewichtes von Silber und dessen Haloiden. Wäre es nicht möglich, durch einfaches Schlemmen ein Gemenge von anderer prozentueller Zusammensetzung zu erhalten? Meine Versuche rechtfertigten meine Voraussetzung, da es mir bei allen drei Körpern gelang, durch Schlemmen Substanzen von anderer prozentueller Konstitution zu erzielen.

Obzwar dieser Unterschied nicht sehr grofs ist, doch in Anbetracht dessen, dafs die Körper durch Schlemmen nicht so vollkommen getrennt werden können, wie auf chemischem Wege und dafs hier sowohl das Silber, wie dessen Haloide in molekularisch fein zerteiltem Zustande vorhanden sind, kann das Resultat als befriedigend bezeichnet werden.

Zur Schlemmanalyse benutzte ich den SCHÖNE'schen Apparat und verwandte beim Chlor- und Jodsilber einen Wasserdruck von 15 cm, beim Bromsilber von 50 cm. Nach dem Schlemmen wurde die im Apparate gebliebene Substanz getrocknet und mit Salpetersäure behandelt. In der salpetersauren Lösung bestimmte ich das Silber, den unlöslichen Teil wog ich als Silberhaloid.

Verhältnis des Silbers und Chlorsilbers vor und nach dem Schlemmen.

	Vor dem Schlemmen		Nach dem Schlemmen	
	Ag	AgCl	Ag	AgCl
Silbersubchlorid	42.59 %	57.39 %	44.92 % 47.87	55.08 % 52.13
	Ag	AgBr	Ag	AgBr
Silbersubbromid	36.20	63.80	38.42 40.02	61.58 59.91
	Ag	AgJ	Ag	AgJ
Silbersubjodid	32.45	68.55	33.19 35.35	66.81 64.65

Das Schlemmen bewerkstelligte ich, um die Einwirkung des Lichtes zu vermeiden, in der Dunkelkammer bei rotem Lichte.

Die Daten der Schlemmanalyse ergeben einen Zuwachs von Silber und ein Sinken des Gehaltes an Silberchlorid, Bromid bezw. Jodid.

Sämtliche Resultate sprechen dafür, dafs wir durch die VOGEL'sche Methode keine homogenen Körper, sondern ein inniges Gemenge von Silberhaloiden und fein verteiltem metallischen Silber erhalten. Während meiner Versuche kam ich zur selben Überzeugung wie NEWBURY, dafs nämlich die Subhaloide, wenn sie dargestellt werden können, sich sehr leicht zersetzen. Im ersten Momente kann ja Subchlorid entstehen, doch es zerfällt sofort in Silber und Silberhaloid.

Für diese Voraussetzung spricht auch der Umstand, dafs der durch gegenseitige Wirkung von Cu_2Cl_2 und $AgNO_3$ entstehende Niederschlag nur im Momente der Entstehung schwarz ist, dann aber nach einigen Augenblicken grau wird. So ist es denn möglich, dafs das erste Produkt Subchlorid ist, welches wir jedoch nicht zu isolieren vermögen.

Zur Bekräftigung meiner Ansicht erwähne ich noch die Experimente WATERHOUSES,[1] der die elektrische Leitungsfähigkeit dieser Subhaloide untersuchte und zu demselben Schlusse gelangte, dafs nämlich diese Körper das Gemenge von Silber und dessen Haloiden sind.

Die Resultate meiner Versuche kann ich in folgendem zusammenfassen.

Die nach der VOGEL'schen Methode durch gegenseitige Wirkung von Silbernitrat und Cuprochlorid, Bromid bezw. Jodid dargestellten Substanzen untersucht, zeigte es sich, dafs sie aus zwei Atomgewichtteilen Silber und zwei Molekulargewichtteilen Chlor — bezw. Brom — oder Jodsilber bestehen.

1. Salpetersäure wirkt auf diese Körper derart, dafs die Hälfte des in denselben enthaltenen Silbers in Lösung geht, die andere Hälfte hingegen an das entsprechende Halogen gebunden unverändert zurückbleibt.

2. Ammoniak löst Silberchlorid bezw. Bromid heraus, wobei metallisches Silber den Rückstand bildet.

3. Natriumthiosulfat wirkt ähnlich wie Ammoniak.

[1] *Photogr. Journ.* 24 (1900), 156.



4. Durch Einwirkung des Lichtes erleiden diese Körper eine Umwandlung.

5. Photographischer Entwickler bleibt ohne Wirkung auf dieselben.

6. Quecksilber löst metallisches Silber heraus.

7. Durch Schlemmen ändert sich das Verhältnis ihrer Zusammensetzung.

Unter diesen Wahrnehmungen lassen es bereits die drei ersten zweifelhaft erscheinen, dafs wir es hier mit chemischen Verbindungen zu thun hätten, da füglich nicht angenommen werden kann, dafs sich Subhaloide jeder Art gegen so verschiedene Reagentien gleichförmig verhalten.

Die Beobachtungen 4—5 besitzen ebenfalls keine Beweiskraft, so viel verraten sie jedoch, dafs diese Körper mit jenen angeblichen Subhaloiden, welche durch die Einwirkung des Lichtes auf der photographischen Platte entstehen, nicht identisch sind, da diese sonst durch die Einwirkung des Lichtes keine Umwandlung erleiden, und durch den Entwickler zu Silber reduziert würden.

Die im Punkte 6. angeführten Versuche beweisen im Gegensatze zu jenen Vogel's, dafs der fragliche Stoff keine Verbindung sondern ein Gemenge ist.

Die im 7. Punkte aufgezählten Versuche widersprechen geradewegs der Annahme, die Vogel'schen Substanzen seien chemische Verbindungen, aufser das Wasser übte dieselbe Wirkung auf die Subhaloide aus, wie Salpetersäure, Ammoniak und Natriumthiosulfat. Ist jedoch dies anzunehmen, so müssen dieselben bereits bei ihrer Entstehung in metallisches Silber und Silberhaloide zerfallen.

Meine Versuche vollführte ich 1900—1901 in dem II. chemischen Institut der Universität Budapest. Der Direktor desselben, Professor Dr. Adalbert Lengyel hatte die Güte, mich im Laufe meiner Arbeit stets anzueifern und mich mit seinen Ratschlägen zu unterstützen. Wolle mein hochgeehrter Professor und gewesener Prinzipal meinen besten Dank dafür entgegennehmen.

Budapest, II. chem. Institut der Universität, März 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1901.

Die Einheit der Atomgewichte.

Von

Theodor William Richards.[1]

Die lange Zeit fortgesetzte Diskussion über die verschiedenen Vorteile des Wasserstoffs und des Sauerstoffs als Grundlagen der numerischen Werte des chemischen Verbindungsgewichtes bedarf nach meiner Ansicht noch einer Ergänzung von einem anderen Gesichtspunkte aus.

Trotz der Thatsache, dafs sich eine internationale Kommission mit grofser Majorität zu Gunsten des Sauerstoffs als Einheit ausgesprochen hat, haben die widersprechenden Darlegungen noch nicht aufgehört.

Die neueste Ausführung über diesen Gegenstand rührt von Erdmann[2] her, dem wohlbekannten Kämpfer des alten Einheitswertes für Wasserstoff und des neuen Wertes für jedes andere Atomgewicht. Seine Darlegungen bestehen hauptsächlich in einer Antwort auf eine frühere Meinungsäufserung von Brauner.[3] Die Wucht der Gründe bei diesen verschiedenen Äufserungen scheint offenbar auf der Seite von Brauner zu sein; es ist aber nicht meine Absicht, alle die Argumente, welche diese Autoren und andere angeführt haben, zu rekapitulieren.[4]

Ich möchte vielmehr die Aufmerksamkeit auf einige Punkte richten, die nach meiner Ansicht eine noch nicht hinreichende Würdigung gefunden haben.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. Koppel.

[2] *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 127.

[3] *Z. anorg. Chem.* 26 (1901), 186.

[4] Eine neuere Wiederholung vieler dieser Gründe und Gegengründe ist zu finden in dem Bericht der von der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft erwählten Abteilung des internationalen Komitees, welches veröffentlicht wurde im *Journ. Am. Chem. Soc.*, Februar 1901, Seite 44 der „Proceedings“.

Der erste Punkt betrifft eine Frage nach den thatsächlichen Verhältnissen. Welches Element hat in den meisten Fällen als wirklich verwendete Vergleichseinheit gedient?

Die Frage läfst sich leicht beantworten an Hand der wertvollen Zusammenstellung von CLARKE.[1]

Wasserstoff in Verbindungen ist lediglich genau gewogen worden im Wasser und in den Ammoniaksalzen. Das Atomgewicht von Zink, Aluminium, Eisen, Nickel, Kobalt und Gold sind bestimmt worden durch Messen oder Wägen des Wasserstoffs, den sie verdrängen, oder dem sie äquivalent sind; die Resultate verschiedener Forscher weichen aber durchaus von einander ab. Alle anderen Elemente aufser diesen acht sind auf Wasserstoff nur auf Umwegen unter Vermittelung des Sauerstoffs bezogen worden.

Andererseits ist der Sauerstoff als direkte Vergleichseinheit in zahllosen Fällen benutzt worden. Die Bestimmung des Sauerstoffs in den Chloraten, Bromaten und Jodaten kann als der Ausgangspunkt für die Berechnung der Atomgewichte von Silber, Kalium, Natrium, Chlor, Brom und Jod betrachtet werden; durch diese letzteren wurde er auch die Bezugseinheit für viele andere Elemente. In diese bemerkenswerte und aufserordentlich gut übereinstimmende Versuchsreihe, die in grofsem Stile von STAS ausgeführt wurde, tritt Wasserstoff nur bei den Ammonsalzen ein.

Wenn das Atomgewicht des Stickstoffs sicher bestimmt wäre, so würden wir hier eine direkte Basis für den Vergleich haben. Leider aber ist der Wert für dieses Element vielleicht um 0.05 % oder sogar noch mehr fehlerhaft. Die direkte praktische Bestimmung der genauen Zusammensetzung des gasförmigen Ammoniaks ist bisher weder durch Analyse oder durch Synthese bewerkstelligt worden. Der Wert für Stickstoff beruht im wesentlichen auf der Analyse oder Synthese von Nitraten, so dafs also auch in diesem Falle Sauerstoff die wesentlichste Vergleichseinheit bildet. Die anderen Elemente, deren Verhältnis zu Sauerstoff bisher mit mehr oder weniger grofser Genauigkeit bestimmt worden ist, sind die folgenden:

H, C, Cu, Ca (über das Karbonat), Pb (über das Nitrat), Zn, Cd, Hg, Tl (über das Nitrat), Sn, P, As, Sb, Bi, Mo, U, W, Se, Te, Mn, Fe, Ni, Co.

[1] F. W. CLARKE, A Recalc. of the At. Weights, SMITHSON, Misc. Coll. The Constants of Nature, Part V (1897).

Wenn man zu diesen alle jene Elemente hinzuzählt, die weniger direkt auf Sauerstoff bezogen sind, nämlich durch Vermittelung des Halogen und des Silberwertes, sowie der Sulfate, so sind in dieser Liste sämtliche chemischen Elemente vorhanden. Es sind also bei der überwiegenden Mehrzahl der Elemente die Beziehungen zum Sauerstoff nähere als zum Wasserstoff. ERDMANN führt in seiner letzten Äufserung aus, dafs möglicherweise in einigen der von STAS für die Analyse der Chlorate benutzten Methoden Fehlerquellen vorhanden sind. Leider geht er nicht näher auf die sehr wichtige Frage ein, wie grofs möglicherweise der prozentige Fehler ist, der durch diese Fehlerquellen verursacht sein kann. Es ist zweifellos richtig, dafs in diesen Fällen, wie auch in allen anderen, absolute Genauigkeit nicht zu erreichen war. Keine analytische Methode ist ganz frei von der Möglichkeit eines Fehlers und es ist deswegen nicht angängig zu erwarten, dafs irgend eine Atomgewichtstabelle vollständig zuverlässig sei.

Wenn die Genauigkeit der STAS'schen Bestimmungen erst thatsächlich einmal übertroffen worden ist, dann wird es an der Zeit sein, diese Werte aufzugeben und die neueren Resultate anzunehmen. ERDMANN schlägt vor, als Einheit der Atomgewichte das Silber zu wählen, und thatsächlich hätte diese Wahl gewisse Vorzüge. Andererseits mufs aber die Zuverlässigkeit einiger Untersuchungen, bei denen es als Einheit benutzt worden ist, in Zweifel gezogen werden wegen der Tendenz dieses Metalls, Sauerstoff zu absorbieren. Ein weiterer Einwand gegen die Wahl des Silbers als Einheit liegt in dem Umstande, dafs es nicht direkt für die Demonstration der AVOGADRO'schen Regel benutzt werden kann. Man ist aufserdem noch im Zweifel darüber, welchen numerischen Wert man diesem Elemente beilegen soll, wenn man es als Einheit wählt. Nach ERDMANN's früheren Argumenten sollte man — wenn man sie logisch weiter verfolgt — setzen: Ag = 100.000; hierdurch aber würde der Wert von Wasserstoff kleiner werden als 1. Setzt man Silber gleich 107.11, so würde Wasserstoff gegenwärtig gleich 1.000 sein. Was aber aus dieser Zahl in Zukunft werden wird, kann man nicht voraussagen, da Wasserstoff gegenwärtig mit dem Silber nur sehr weitläufig in Beziehungen gebracht ist.

Das wichtigste Bedenken, welches von der Minorität vorgebracht wird, ist das pädagogische. Es ist angegeben worden, dafs der nicht ganzzahlige Wert für Wasserstoff 1.0075 die Erklärung der sehr wichtigen AVOGADRO'schen Regel erschwert. Wenn dies wahr

wäre, so würde es wirklich notwendig sein, diese Punkte einer näheren Erwägung zu unterziehen. Nach meinen Erfahrungen aber liegt hier durchaus keine Schwierigkeit.

Seit einiger Zeit schon habe ich es aufgegeben, die Vergleichung der spezifischen Gewichte zur Demonstration der AVOGADRO'schen Regel heranzuziehen. An Stelle dessen habe ich die Dichtigkeiten der Gase und Dämpfe benutzt, d. h. die wirklichen Gewichte eines Liters der verschiedenen Substanzen bei 0° oder bei 273° oder bei 546°. Dieses scheint mir eine erfolgreichere Methode zu sein, besonders deswegen, weil die Dichtigkeit konkrete Dimensionen hat und nicht eine numerische Abstraktion ist wie das spezifische Gewicht. Der Studierende versteht sofort die Gleichung der Verhältnisse $\frac{1.97}{1.43} = \frac{x}{32}$. Wenn die genau experimentell ermittelten Werte für die Dichtigkeiten zweier Gase gegeben sind, so giebt die Auflösung dieser Gleichung dem Studierenden nicht nur das beobachtete Molekulargewicht des Kohlendioxyds, sondern auch einen Einblick in die wirklich vorhandene Abweichung von der AVOGADROschen Regel. Seit der Einführung dieser Methode der Darstellung habe ich weit weniger Mühe und weit bessere Examenserfolge gehabt als früher bei der alten Methode. Der Studierende lernte gewöhnlich die alte Regel auswendig: „Die Molekulargewichte sind doppelt so grofs als das spezifische Gewicht", ohne dies jedoch zu verstehen. Weil diese Methode, welche die „Dichte" benutzt, mit gleichem Erfolge angewendet werden kann, welches Gas man auch als Einheit wählt, so ist das pädagogische Argument gegen $H = 1.0075$ für mich illusorisch.

Die eben besprochene Erwägung hat die Kommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu einem Schritte veranlafst, der mir aufserordentlich unglücklich zu sein scheint, nämlich zur Veröffentlichung zweier Atomgewichtstabellen. Diese Mafsnahme ist bereits von KÜSTER[1] u. a. kritisiert worden. Jede Tabelle für sich allein, gestützt auf gewichtige Ansichten, würde bei weitem besser gewesen sein als diese zwei Tabellen. Dieser Mifsgriff ist besonders deswegen zu bedauern, weil die ausgezeichnete Kommission sonst mit soviel Klugheit und Geschicklichkeit verfahren ist.

Es scheint mir, dafs die bei weitem wichtigste Frage, die in der ganzen Diskussion auftauchte, die Frage nach der Gleich-

[1] *Z. anorg. Chem.* **26**, 350.

förmigkeit und der Beständigkeit der zu benutzenden Atomgewichte ist. Diese war in der That der erste Anstofs zur Gründung der deutschen Kommission. Nichts kann für genaue Berechnungen verderblicher sein als eine wechselnde Einheit bei Messungen, und gerade diese aufserordentliche Unsicherheit ist charakteristisch für die gegenwärtige Lage der Dinge.

Ich bin der Überzeugung, dafs jeder als Bezugseinheit diejenige annehmen sollte, auf die sich eine beträchtliche Majorität hervorragender Chemiker geeinigt hat, da die Angelegenheit mehr eine Frage der Konvenienz ist als eine Prinzipienfrage. An erster Stelle befürworte ich den Wert O = 16.000, besonders deswegen, weil viele wertvolle Untersuchungen in der analytischen und in der physikalischen Chemie bereits auf dieser Basis berechnet worden sind und aufserdem wegen des Einflusses einer vielleicht möglichen Änderung des Verhältnisses Wasserstoff : Sauerstoff. Gegenwärtig jedoch existiert noch ein weit wichtigerer Grund für die Wahl dieser Einheit, nämlich die Mafsnahme der internationalen Kommission, die aus einigen der hervorragendsten Chemiker vieler Länder besteht und die gerade zu dem Zwecke gewählt wurde, in dieser Frage ihr Urteil abzugeben. Diese Kommission entschied sich mit grofser Majorität für die Einheit O = 16.000. Ich bin durchaus der Ansicht, dafs der gegenwärtige Beschlufs dieser Kommission von den Chemikern respektiert werden mufs, bis eine mafsgebendere Körperschaft von Chemikern durch internationale Übereinkunft auserlesen ist, oder bis die jetzige Kommission ihren Beschlufs in parlamentarischer Form abändert. Ohne dafs die Chemiker bereit sind, einen derartigen Beschlufs anzuerkennen, ist die Wahl einer internationalen Kommission Zeitverschwendung. Wenn vollständige Übereinstimmung bestanden hätte, wäre die Wahl einer Kommission überhaupt überflüssig gewesen.

Eine repräsentative Leitung in privaten Angelegenheiten würde unmöglich sein, wenn die Minorität sich weigerte, die Beschlüsse der Majorität anzuerkennen und zu befolgen. Mufs nicht das gleiche Prinzip auch bei wissenschaftlichen Beschlüssen gelten? Natürlich ist eine verständige Diskussion durchaus wünschenswert — die Einschränkung bezieht sich nur auf die That, nicht auf das Wort. Vor dem Beschlusse der internationalen Kommission konnte man die Situation einen Zustand der wissenschaftlichen Gesetzlosigkeit, der Anarchie oder der Barbarei nennen, jetzt mufs man ihn als eine Revolte in der Wissenschaft bezeichnen.

Wenn früher neue Atomgewichtsbestimmungen in Harvard gemacht wurden, so war in der Veröffentlichung das Resultat sowohl auf O = 16.000, als auch auf O = 15.879 bezogen, weil die Frage noch nicht durch ein maſsgebendes Votum entschieden war. In Zukunft wird nur die erstere Einheit in diesem Laboratorium benutzt werden mit Rücksicht auf den Beschluſs der internationalen Kommission. Wenn eine gleich maſsgebende internationale Körperschaft von Chemikern künftig entscheiden sollte, daſs eine andere Einheit vorzuziehen sei, so wird die Praxis sofort gewechselt werden, um der neuen Entscheidung zu folgen. Man bedauert, daſs soviel Zeit verloren worden ist bei der Diskussion einer Angelegenheit, welche kein fundamentales Prinzip berührt, sondern lediglich eine Formen- oder Konvenienzfrage ist.

Den wesentlichen Inhalt der vorliegenden Ausführungen kann man folgendermaſsen zusammenfassen:

Es ist gezeigt worden, daſs Sauerstoff thatsächlich in einer groſsen Anzahl von Fällen als experimentelle Bezugseinheit gedient hat und daſs eine groſse Menge wertvoller Untersuchungen bereits veröffentlicht worden sind, welche auf die Basis O = 16.000 gezogen sind, daſs ferner die Anwendung dieser Einheit keine didaktische Schwierigkeit verursacht. Es ist ferner nachgewiesen worden, daſs die Entscheidung der repräsentativen internationalen Kommission an und für sich ein wichtiger Grund ist für die Annahme dieser Einheit und daſs die Einheitlichkeit bei der Benutzung der Atomgewichte wesentlich wichtiger ist als einer der speziellen Vorteile, die von den verschiedenen Seiten in der Diskussion erwähnt worden sind.

Seal Harbor, Mt. Desert, Maine, 22. Juli 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. August 1901.

Über die Löslichkeitsverhältnisse des Silbersulfats und des Merkurosulfats.

Von

K. Drucker.

Über die Wasserlöslichkeit von Ag_2SO_4 und Hg_2SO_4 besitzen wir wenig zuverlässige Daten, die besten sind wohl die von Wright und Thompson,[1] welche, wenn wir die Löslichkeit L in Mol pro Liter ausdrücken, folgendermafsen lauten:

$$Ag_2SO_4 \qquad L = 2.33 \cdot 10^{-2},$$
$$Hg_2SO_4 \qquad L = 9.5 \cdot 10^{-4}$$

bei 18°, während Wilsmore[2] aus elektrischen Messungen von Bugarszky den nach seiner eigenen Ansicht zu niedrigen, weil nur die Ionenkonzentration repräsentierenden Wert

$$Hg_2SO_4 \qquad L = 7.8 \cdot 10^{-4}$$

berechnet hat.

Da ich gelegentlich einer anderen Untersuchung Veranlassung hatte, die Zahlen neu zu bestimmen, so möchte ich hier kurz über die Ergebnisse berichten.

Ich beschickte gut verschliefsbare Gefäfse mit H_2O bezw. Lösungen von H_2SO_4 oder K_2SO_4, und einem Überschusse des festen Salzes, brachte sie in einen Thermostaten von 25° und liefs sie darin unter häufigem Schütteln mehrere Wochen stehen. Hiernach wurde ein Quantum der Lösung (10 ccm bei Ag_2SO_4, 150 ccm bei Hg_2SO_4) abgemessen und das Silber mit Rhodanammon, das Quecksilber gravimetrisch als Chlorür bestimmt. Da die Löslichkeit von Hg_2Cl_2 ungefähr hundertmal kleiner ist als die des Sulfats, so sollte

---

[1] *Phil. Mag.* [5] **17**, 288; **19**, 1.

[2] *Z. phys. Chem.* **35**, 305.

man wohl sämtliche Resultate um 1 % erhöhen, um den richtigen Wert zu erhalten. Ich habe dies unterlassen, weil die Gegenwart der anderen Substanzen vielleicht ebenfalls einen (erhöhenden oder verkleinernden) Einflufs ausübt, der sich nicht kontrollieren läfst, und man, wenn dieser klargestellt ist, die Korrektur noch immer anbringen kann.

Die Zahlen sind folgende, wenn c die Konzentrationen der Zusätze bedeutet:

1. Hg_2SO_4.

	c	L
H_2O		$11.71 \cdot 10^{-4}$
$^1/_2 H_2SO_4$	0.0400	$8.31 \cdot 10^{-4}$
$^1/_2 H_2SO_4$	0.1000	$8.78 \cdot 10^{-4}$
$^1/_2 H_2SO_4$	0.2000	$8.04 \cdot 10^{-4}$
$^1/_2 K_2SO_4$	0.2000	$9.05 \cdot 10^{-4}$

2. Ag_2SO_4.

	c	L
H_2O		$2.57 \cdot 10^{-2}$
$^1/_2 H_2SO_4$	0.0200	$2.60 \cdot 10^{-2}$
$^1/_2 H_2SO_4$	0.0400	$2.64 \cdot 10^{-2}$
$^1/_2 H_2SO_4$	0.1000	$2.71 \cdot 10^{-2}$
$^1/_2 H_2SO_4$	0.2000	$2.75 \cdot 10^{-2}$
$^1/_2 K_2SO_4$	0.0200	$2.46 \cdot 10^{-2}$
$^1/_2 K_2SO_4$	0.0400	$2.36 \cdot 10^{-2}$
$^1/_2 K_2SO_4$	0.1000	$2.31 \cdot 10^{-2}$
$^1/_2 K_2SO_4$	0.2000	$2.32 \cdot 10^{-2}$

Die Zahlen zeigen für H_2O einen höheren Wert als die älteren, was jedenfalls auf der Verschiedenheit der Temperaturen beruht, wonach also Ag_2SO_4 bei 25° um 10%, Hg_2SO_4 um 20% leichter in H_2O löslich ist als bei 18°; im übrigen zeigen sie mit zunehmender Gröfse von c keine regelmäfsige Änderung, und man erkennt nur eine geringe Depression von L durch den Zusatz, die, bei K_2SO_4 merkwürdigerweise kleiner als bei H_2SO_4, keinesfalls der nach dem Massenwirkungsgesetze zu erwartenden entspricht.

Analog verhält sich das Silbersalz, doch finden wir hier eine regelmäfsige Tendenz von L, derart, dafs es bei wachsendem c für H_2SO_4 zunimmt, bei K_2SO_4 abnimmt, jedoch auch im letzten Falle einen Wert besitzt, der viel zu grofs für den vom Massenwirkungsgesetze verlangten erscheint, was ja aus den Gröfsen von c sofort

bei der Betrachtung hervorgeht, wiewohl man die Rechnung nur approximativ ausführen kann.

Es kann nicht zweifelhaft sein, dafs dieses abnorme Verhalten auf das Auftreten eines neuen Salzes gedeutet werden mufs, durch dessen Löslichkeit die normale isohydrische Depression aufgehoben, ja sogar überkompensiert wird. Ich wage jedoch auf Grund der vorstehenden Daten keine Vermutung über die Konstitution dieser Verbindungen auszusprechen; ob wir es mit sauren Salzen, mit komplexen Anionen oder etwas anderem zu thun haben, läfst sich vorläufig noch nicht erkennen; wissen wir doch bei den entsprechenden Haloiden auch noch nicht mit Sicherheit, wie man die löslichkeitserhöhenden Komplexe zu formulieren hat. Hier müssen die physikalisch-chemischen Methoden eingreifen, zu deren Anwendung mir gegenwärtig die Zeit fehlt.

Dafs bei Hg_2SO_4 das Kaliumsulfat trotz seiner gröfseren SO_4'' Konzentration geringer deprimiert als H_2SO_4, hat seinen Grund vielleicht in dem Umstande, dafs wegen der Abwesenheit von H-Ionen das Hg_2SO_4, wie schon die Gelbfärbung zeigte, hydrolysiert wird und daher etwas Oxyd oder Hydroxyd in Lösung geht; beim Silbersalze, das dieser Reaktion nicht unterworfen scheint, wirkt dagegen K_2SO_4 stärker erniedrigend als H_2SO_4; übrigens scheint bei $c = 0.2$ ein Minimum zu liegen.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, August 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. August 1901.



Über Neutralsalze.

Von

Kurt Arndt.

Neutralsalze aus starken Säuren und starken Basen, z. B. die Chloride und Sulfate der Alkalien, sieht man im allgemeinen als vollkommen neutral reagierend an und nimmt an, dafs sich in ihnen Base und Säure vollkommen das Gleichgewicht halten, zumal diese Salze auf Lackmusfarbstoff keine merkliche Reaktion ausüben. In Salzen aus starker Base und schwächerer Säure, z. B. Natriumkarbonat, überwiegt dagegen der basische Charakter, rotes Lackmuspapier wird energisch gebläut; andererseits giebt das Salz einer schwächeren Base und starken Säure, z. B. Zinksulfat, saure Reaktion, rötet blaues Lackmuspapier.

Ein Mafs der Stärke einer Säure oder Base ist nun, wie die Untersuchungen von Ostwald, Arrhenius und anderen bewiesen haben, durch die Gröfse ihrer elektrolytischen Dissoziation gegeben.

Aus der elektrischen Leitfähigkeit[1] berechnet sich der Dissoziationsgrad α für $^1/_{10}$ Normallösungen von

HCl	HNO_3	$^1/_2 H_2SO_4$	KOH	$NaOH$
$\alpha = 91\%$	92%	58%	89%	84%

Auch das Wasser ist bekanntlich ein wenig dissoziiert und enthält eine kleine Menge von H- und OH-Ionen, welche in wässerigen Lösungen der Salze von schwachen Basen oder schwachen Säuren eine merkliche Rolle spielen und die Abspaltung von freier Säure und freier Base aus den Salzen bewirken. Durch diese hydrolytische Dissoziation wird die Verschiedenheit in der Stärke von Säure und Base sichtbar; da äquivalente Mengen von freier Säure

[1] Die Zahlen wurden aus den in Kohlrausch und Holborn, „Leitvermögen der Elektrolyte", S. 160 u. 200 gegebenen Tabellen berechnet.

und freier Base entstehen, so wird der elektrolytisch stärker dissoziierte Anteil die Reaktion der Lösung auf Lackmus bestimmen. Eine wässerige Lösung von Natriumkarbonat wird basisch reagieren, weil sie einen Überschufs von freien OH-Ionen enthält, und eine wässerige Zinksulfatlösung umgekehrt die saure Reaktion durch einen Überschufs von freien H-Ionen geben.

Bei den Salzen der Alkalien mit starken Säuren werden nun dergleichen Unterschiede im allgemeinen nicht hervortreten. Die hydrolytische Dissoziation dieser Salze ist sehr klein und die Stärke von Säure und Base wenig verschieden. Genau genommen werden sich aber folgende Verhältnisse zeigen:

Da KOH ein wenig schwächer dissoziiert ist als HCl und HNO_3 (immer Lösungen von gleicher Konzentration verglichen), so wird eine wässerige Lösung von KCl oder KNO_3 einen, wenn auch äufserst geringen, Überschufs von H-Ionen besitzen, also wie eine äufserst schwache Säure wirken. Beim NaCl und $NaNO_3$ wird dieser Unterschied zwischen Säure und Base noch ein wenig mehr hervortreten und der Überschufs von H-Ionen etwas gröfser sein.

Umgekehrt liegt die Sache bei den Sulfaten. Schwefelsäure ist weniger stark elektrolytisch dissoziiert als KOH bezw. NaOH; demgemäfs werden wässerige Lösungen von K_2SO_4 und Na_2SO_4 einen kleinen Überschufs von OH-Ionen besitzen, d. h. wie eine, wenn auch sehr schwache, Base wirken.[1]

Die Mengen freier H-Ionen bezw. OH-Ionen, die in NaCl-, bezw. K_2SO_4-Lösungen vorkommen, sind freilich zu klein, um in üblicher Weise mit Lackmus oder anderen Farbstoffindikatoren nachgewiesen zu werden; aber es giebt weit empfindlichere Reagentien auf freie OH-Ionen bezw. H-Ionen, nämlich die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat in wässeriger Lösung, die Zuckerinversion und insbesondere die Birotation der *d*-Glukose.

Die Verseifung des Äthylacetats in wässeriger Lösung kann sowohl durch freie H-Ionen, als auch sehr viel rascher durch freie OH-Ionen bewirkt werden.

---

[1] Durch Temperaturerhöhung wird die hydrolytische Spaltung rasch gesteigert; als ich wässerige Na_2SO_4-Lösung (20 g Na_2SO_4 + $10H_2O$ in 50 ccm) in einer Platinschale zum Sieden erhitzte, wurde rotes Lackmuspapier in der siedenden Lösung gebläut; die wieder erkaltete Lösung übte auf rotes Lackmuspapier keinen deutlichen Einflufs aus. Eine Wiederholung des Versuches hatte das gleiche Ergebnis.

Für $^1/_{40}$ normale Natronlauge beträgt nach COHEN[1] die Reaktionskonstante bei 25°

$$k = 6.86.$$

Ein Zusatz von $^1/_5$ normalem Rohrzucker (einer sehr schwachen Säure) zur alkalischen Lösung verminderte auf

$$k = 2.01.$$

KULLGREN[2] fand bei 20.7° für $^1/_{40}$ normale Natronlauge

$$k = 4.04.$$

Als er so viel Rohrzucker zusetzte, dafs die Lösung in Bezug auf Rohrzucker $^3/_4$ normal war, sank k auf

$$k = 0.38.$$

Wir sehen also, dafs Rohrzucker, dessen wässerige Lösung gegen Lackmus vollkommen neutral reagiert, die Menge der freien OH-Ionen sehr merklich vermindert.

ARRHENIUS[3] fand bei 24.7° für $^1/_{40}$ normale Kalilauge ohne Zusatz $k = 6.41$

nach Zusatz von	$^1/_1$ molar[4]	KCl	$k = 5.84$
„ „ „	$^1/_1$ „	KNO_3	$k = 5.24$
„ „ „	$^1/_2$ „	K_2SO_4	$k = 6.84.$

Für $^1/_{40}$ normale Natronlauge war $k = 6.52$

nach Zusatz von	$^1/_1$ molar	NaCl	$k = 5.75$
„ „ „	$^1/_1$ „	$NaNO_3$	$k = 5.06$
„ „ „	$^1/_2$ „	Na_2SO_4	$k = 7.31.$

SPOHR[5] fand bei 25° für

$^1/_{25}$ molar	KOH	$k = 6.51$
$+ ^1/_1$ „	KCl	$k = 5.67$
$+ ^1/_1$ „	KNO_3	$k = 5.36$
$+ ^1/_2$ „	K_2SO_4	$k = 6.90.$

Freilich könnte man die Verminderung der Verseifungskonstanten, die bei Zusatz der Neutralsalze eintritt, mit der Zunahme der inneren Reibung in der Lösung und mit der Zurückdrängung

[1] Zeitschr. phys. Chem. 37, 82.
[2] Zeitschr. phys. Chem. 37, 614.
[3] Zeitschr. phys. Chem. 1, 131.
[4] Also 1 Grammmolekül in 1 Liter der gesamten Lösung.
[5] Zeitschr. phys. Chem. 2, [illegible].

der elektrolytischen Dissoziation des KOH bezw. NaOH erklären, welche eintritt, wenn beträchtliche Mengen eines Salzes mit dem gleichen Kation eingeführt werden. Sicherlich sind diese Einflüsse vorhanden. Unerklärt bleibt aber dann der erhöhende Einflufs der Sulfate.

Nach meinen obigen Ausführungen (S. 365) wirken KCl, KNO_3, NaCl, $NaNO_3$ wie äufserst schwache Säuren, K_2SO_4 und Na_2SO_4 wie Basen; infolgedessen mufs durch Zusatz von KCl, KNO_3, NaCl, $NaNO_3$ die Konzentration der OH-Ionen und damit die Verseifungskonstante vermindert, durch K_2SO_4- und Na_2SO_4-Zusatz erhöht werden.

TREY[1] prüfte den Einflufs einiger Alkalisalze auf die Verseifung des Methylacetats und fand, dafs die Wirkung von HCl durch Chloride verstärkt, die von H_2SO_4 durch Sulfate vermindert wird.

Die Inversion des Rohrzuckers wird schon durch kleine Mengen von H-Ionen bewirkt.

Versuche von LÖWENTHAL und LENSSEN[2] ergaben, dafs die Wirkung von HCl durch Zusatz von Chloriden erhöht, die Inversionswirkung von H_2SO_4 durch Zusatz von K_2SO_4 und von Na_2SO_4 vermindert wird.

SPOHR[3] fand als Inversionskonstante für

$^1/_4$	molare	HCl	$k = 9.13$
$+ ^1/_4$	„	KCl	$k = 9.86$
$^1/_4$	molare	HNO_3	$k = 8.82$
$+ ^1/_4$	„	KNO_3	$k = 9.46$
$^1/_8$	molare	H_2SO_4	$k = 5.14$
$+ ^1/_8$	„	K_2SO_4	$k = 3.52.$

In seiner späteren Abhandlung[4] giebt SPOHR noch folgende Zahlen:

$^1/_4$	molare	HCl	$k = 8.26$
$+ ^1/_1$	„	KCl	$k = 11.31$
$+ ^1/_1$	„	NaCl	$k = 11.64.$

Bei der Inversion des Rohrzuckers wird also die invertierende Wirkung der HCl durch KCl und NaCl, der HNO_3 durch KNO_3 erhöht, die Wirkung der H_2SO_4 durch K_2SO_4 erniedrigt. Diese Thatsache stimmt mit meiner Annahme überein, dafs durch Zusatz

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* (Neue Folge) **34**, 353.
[2] *Journ. prakt. Chem.* 85 (1862), 321 u. 401.
[3] *Journ. prakt. Chem.* (Neue Folge) **32**, 54.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **2**, 201.

von KCl, NaCl, KNO_3 die Anzahl der H-Ionen erhöht wird, während K_2SO_4 als basisch zu gelten hat, und die H-Ionen vermindert. Die Stärke der Einwirkung zu erklären, genügt allerdings meine Annahme nicht.

Ein noch schärferes Reagens auf kleine Mengen von OH-Ionen bietet die Birotation der *d*-Glukose. Sehr geringe Mengen von starken Basen z. B., $^1/_{200}$ normale KOH, bringen fast momentan die Drehung auf ihren niedrigeren Wert. Schon eine so schwachse Base wie Harnstoff beschleunigt bedeutend die Drehungsabnahme.

Säuren wirken viel schwächer beschleunigend. A. Levy[1] fand bei 20°

		für Wasser	$k = 610 \cdot 10^{-5}$
			$k = 637 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{10}$ molare		Essigsäure	$716 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{20}$ „		H_2SO_4	$1866 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{10}$ „		HNO_3	$2283 \cdot 10^{-5}$
$^1/_{10}$ „		HCl	$2300 \cdot 10^{-5}$
10%ige	Lösung von	NaCl	$533 \cdot 10^{-5}$
5 „	„ „	NaCl	$588 \cdot 10^{-5}$
10 „	„ „	Na_2SO_4	$844 \cdot 10^{-5}$
5 „	„ „	Na_2SO_4	$800 \cdot 10^{-5}$
10 „	„ „	Natriumacetat	$3897 \cdot 10^{-5}$
10 „	„ „	Harnstoff	$833 \cdot 10^{-5}$
5 „	„ „	Harnstoff	$749 \cdot 10^{-5}$.

Hiernach würde 10%ige Natriumsulfatlösung ebenso stark basisch wirken wie 10%ige Harnstofflösung.

Unabhängig von Levy studierte H. Trey[2] diesen Gegenstand.

Er löste 2.2500 g Glukoseanhydrid in 100 ccm Wasser. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ war nach 45 Minuten gesunken auf

				78.22°
bei Zusatz von $^1/_{20}$	molarer	HCl	auf	61.78°
$^1/_{40}$	„	H_2SO_4	„	75.11
$^1/_{20}$	„	NaCl	„	80.44
$^1/_{40}$	„	Na_2SO_4	„	67.56
$^1/_{20}$	„	KNO_3	„	70.89[3]
$^1/_{40}$	„	$NaHCO_3$	„	60.89

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 301 ff.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 22, 424 ff.

[3] Ist vielleicht ein Beobachtungsfehler, oder das Salz enthielt eine Spur Karbonat.

Als er in 100 ccm Wasser 9 g Glukoseanhydrid löste, erhielt er nach 45 Minuten ohne Zusatz **74.61°**

bei Zusatz von $^1/_{10}$ molarer HCl	56.28
$^1/_{10}$ HCl + $^1/_{10}$ NaCl	55.00
$^1/_{20}$ H_2SO_4	57.50
$^1/_{20}$ H_2SO_4 + $^1/_{20}$ Na_2SO_4	58.78.

Sowohl Levy als Trey wurden durch ihre Resultate auf den Gedanken gebracht, dafs die sogenannten Neutralsalze einen, wenn auch schwachen, basischen bezw. sauren Charakter besitzen.

Levy[1] sagt: „Der Gedanke lag nahe, dafs das Natriumsulfat unter dem Einflusse des Lösungswassers eine partielle Zersetzung zu Natriumbisulfat und Natriumhydroxyd erlitten hatte nach der Gleichung:

$$Na_2SO_4 + H_2O = NaOH + NaHSO_4,$$

so dafs die Beschleunigung auf Rechnung des entstandenen Natriumhydroxyds zu setzen wäre."

Trey[2] äufsert sich folgendermafsen: „Die Hydrolyse der Neutralsalze scheint hierbei eine hervorragende Rolle zu spielen. Je nach der Natur der das Salz bildenden Base oder Säure würde demnach bald der basische, bald der saure Charakter vorherrschen, würde die Konzentration der durch die Hydrolyse entstehenden Hydroxylionen oder Wasserstoffionen den Verlauf des Vorganges mehr oder weniger beschleunigen und würden die am meisten hydrolytisch gespaltenen Salze den stärksten Einflufs ausüben."[3]

Ich selbst bin unabhängig von anderen durch Studien über die Zersetzung des Ammoniumnitrits, die ich demnächst veröffentlichen

[1] l. c., S. 322.

[2] l. c., S. 451.

[3] Osaka (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 661 ff.) prüfte einen kleinen Teil der Resultate von Trey und fand entgegen den Angaben von Trey, dafs NH_4Cl, $MgSO_4$ und $MgCl_2$ keine bedeutende beschleunigende Wirkung haben. Auch ich halte gerade diese Resultate von Trey für unrichtig; er hat wahrscheinlich nicht ganz reine Salze gehabt. Wässerige Lösung von reinem NH_4Cl hat nach meiner Ansicht einen kleinen Überschufs von H-Ionen, kann also, wie auch Osaka gefunden hat, die Rotationsänderung der *d*-Glukose nicht wesentlich beschleunigen; dasselbe gilt für KCl und $MgCl_2$. Für die Wirkung von $MgSO_4$ giebt Osaka leider keine Zahlen, sondern sagt nur, er habe keinen bedeutenden Einflufs beobachtet. Da die Versuchsfehler bei den Messungen von Osaka teilweise recht bedeutend sind, so wäre eine genauere und ausführlichere Prüfung wünschenswert.

will, zu der dargelegten Anschauung gelangt; nachträglich fand ich meine Ansicht durch die Zahlen anderer Forscher, die ich in vorliegender Arbeit möglichst übersichtlich zusammengestellt habe, bestätigt.

Zusammenfassung: Aus dem Grade der elektrolytischen Dissoziation von HCl, HNO_3, H_2SO_4, KOH, NaOH wird gefolgert, daſs wässerige Lösungen von KCl, KNO_3, NaCl, $NaNO_3$ einen, wenn auch äuſserst schwachen Überschuſs von Wasserstoffionen besitzen, wässerige Lösungen von K_2SO_4 und Na_2SO_4 einen kleinen Überschuſs von Hydroxylionen enthalten.

Durch die Wirkung des Zusatzes dieser Salze auf die Verseifung von Äthylacetat, die Zuckerinversion und die Birotation der Glukose wird diese Annahme qualitativ bestätigt.[1]

[1] Zur Sache vergleiche man auch: Euler, Über Katalyse der Neutralsalze, *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 348.

Charlottenburg, Elektrochemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, 15. August 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1901.

Litteratur.

Allgemeines.

Verallgemeinerung des Gesetzes von Trouton, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* **132,** 879—881.)

Über die latente Verdampfungswärme von Flüssigkeiten, von K. CROMPTON. (*Proc. Chem. Soc.* **17,** 61—63.)

Vorlesungsversuche über das Prinzip von der Erhaltung des Gewichtes, von R. SALVADORI. *Gazz. chim.* **31,** I. 400—401; 474—476. 1901.)

Studien über die Inversion, von ERNST COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37,** 69—83.)

Spontane Krystallisation des Glaubersalzes aus übersättigter Lösung. Bemerkungen über die Grenze des metastabilen Zustandes dieser Lösungen, von L. C. DE COPPET. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25,** 388—393.)

Lösungen von Natriumsulfat, die 39.7—43.6 g wasserfreies Salz auf 100 g Wasser enthielten, waren vor 26 Jahren keimfrei in Röhren eingeschmolzen und in einem Raume aufbewahrt, dessen Temperatur nie unter 8.5 ° gesunken war. In 6 der 39 Röhren war während der ersten 24 Jahre Abscheidung von Glaubersalz erfolgt, im 25. und 26. Jahre krystallisierte noch je eine Röhre bei 11.7 und bei 12.2 °. Es kann also auch im sogenannten metastabilen Zustand Krystallisation spontan erfolgen, da keine Grenze zwischen labilem und metastabilem Zustande vorhanden ist, giebt es letzteren nicht. *F. W. K.*

Über die Verflüssigung eines Gemisches zweier Gase. Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes, von P. DUHAM. (*Journ. Phys. Chem.* **5,** 91—112.)

Esterifikation mittels anorganischer Salze, von G. ODDO. (*Gazz. chim.* **31,** I, 285—374. 1901.)

Dielektrizitätskonstanten von Nitrilen, von HERMANN SCHLUNDT. (*Journ. Phys. Chem.* **5,** 157—169.)

Die Nitrile haben recht grofse Dielektrizitätskonstanten, die mit steigendem Molekulargewicht kleiner werden. Für Acetonitril ist die Konstante 36.4, für Cyanwasserstoff sogar 95. Letzteres ist die gröfste aller bekannten Konstanten (Wasser 80), im Hinblick auf die NERNST'sche Hypothese wäre deshalb das Studium der Ionisation in Cyanwasserstoff interessant. *F. W. K.*

Über die chemische Energie der Ameisensäure. Verdrängung der Salpetersäure in Nitraten durch Ameisensäure, von P. CAZENEUVE. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **25**, 427—428.)

Der Verfasser beschreibt Versuche, welche beweisen, dafs Salpetersäure „verdrängt" werden kann. Die Neutralisationswärme der Säuren gebe also keinen entscheidenden Aufschlufs über die Eigenschaften der Säuren, sich gegenseitig zu verdrängen und das „Gesetz der gröfsten Arbeit" sei nicht absolut gültig. — Es ist in gewissem Sinne tröstlich zu sehen, dafs es auch in anderen Ländern Chemiker von sonst anerkannter Tüchtigkeit giebt, denen das Gesetz der Massenwirkung und seine Anwendung etwas ganz Unbekanntes ist. *F. W. K.*

Über die kapillarelektrischen Erscheinungen, von WILH. PALMAER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 664—680.)

Chemische Wirkungen des Lichtes II, von G. CIAMICIAN u. P. SILBER. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10**, I, 228—233. 1901.)

Zur Theorie katalytischer Reaktionen, von HANS EULER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 641—663.)

Zur Geschwindigkeit der Katalyse im inhomogenen Systeme, von K. DRUCKER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **36**, 693—709.)

BRUNER und TOLLOCZKO nehmen an, dafs für die Geschwindigkeit, mit welcher sich ein fester Stoff in einer Flüssigkeit löst, die Geschwindigkeit ausschlaggebend ist, mit welcher das Gelöste in die Flüssigkeit hineindiffundiert. Es müfste dann die Lösungsgeschwindigkeit vom Volum der Flüssigkeit unabhängig sein. Versuche mit Benzoësäure gaben dem Verfasser aber das umgekehrte Resultat. Beim Arsentrioxyd wird die Auflösungsgeschwindigkeit durch Wasserstoffionen und noch mehr durch Hydroxylionen katalytisch beschleunigt. Das Anion der katalysierenden Säure ist ohne Einflufs. Die Beschleunigung ist bei Wasserstoffion und Hydroxylion der Quadratwurzel aus der Ionenkonzentration proportional. Wenn die Diffusion für die Lösungsgeschwindigkeit ausschlaggebend wäre, so müfste die Geschwindigkeit von der Konzentration des schon gelösten Stoffes abhängig sein. Bis nahe zum Sättigungspunkt macht sich aber beim Arsentrioxyd ein solcher Einflufs nicht bemerkbar. *F. W. K.*

Über die gegenseitige Beeinflussung von zwei katalytischen Reaktionen in demselben Medium, von A. COPPADORO. (*Gazz. chim.* **31**, I, 425—450. 1901.)

Zwei katalytische Reaktionen in demselben Medium beeinflussen sich nicht; scheinbare Beeinflussungen sind auf Änderungen der Konzentration sowie auf Modifizierung des Mediums zurückzuführen. *Schaum.*

Anorganische Chemie.

Bestimmung des Siedepunktes von flüssigem Wasserstoff mit Wasserstoff- und Heliumgasthermometern, von James Dewar. (*Amer. Journ. Science* [4] **11**, 291—301.)

Die frühere Angabe, Wasserstoff siede bei —238.4°, beruhte auf Messungen mit Widerstandsthermometern, wobei sehr weitgehende Extrapolationen grofse Unsicherheiten bedingten. Unter sehr geringem Drucke stehende Wasserstoff- und Heliumthermometer gaben in ausgezeichneter Übereinstimmung als Kochpunkte des Wasserstoffes —253.0°, —253.37°, —252.8°, —252.68° und —252.84°, im Mittel —252.5°. Für Sauerstoff wurde —182.5° gefunden. Der Ausdehnungskoëffizient des Wasserstoffes wurde hierbei gleich 0.00366254 gesetzt. *F. W. K.*

Notiz über die Molekulargewichtsbestimmung des Ozons mittels der Wage, von M. Otto. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1118—1119.)

Über das Sulfurylchlorid und seine Löslichkeit in Wasser ohne Veränderung, von G. Carrara. (*Gazz. chim.* **31**, I, 450—452. 1901.)

Über die Sulfomonopersäure (Caro'sche Säure), von Adolf Baeyer und Victor Villiger. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 853—862.)

Sulfomonopersäure entsteht durch Hydrolyse von Überschwefelsäure:

$$HO-SO_2-O-O-SO_2-OH + H_2O = HO-SO_2-O-OH + H_2SO_4.$$

Der Verlauf dieser Hydrolyse läfst sich quantitativ verfolgen, indem die Persäure aus saurer Jodkaliumlösung das Jod sehr viel rascher abscheidet, als die Überschwefelsäure. Reine Überschwefelsäure zerfällt in verdünnter wässeriger Lösung übrigens recht langsam, bei Gegenwart von Schwefelsäure zerfällt sie rascher, während die Sulfomonopersäure unter denselben Bedingungen sehr haltbar ist. Schliefslich zerfällt sie auch in Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure. *F. W. K.*

Wirkung von Radiumstrahlen auf Selen, von Eugène Bloch. (*Compt. rend.* **132**, 914—915.)

Einige physikalische Eigenschaften von Salpetersäurelösungen, von V. K. Veley und J. J. Manley. (*Proc. Royal Soc. London* **68**, 128—129.)

Neue Untersuchungen über die Nitrohydroxylaminsäure, von A. Angeli und F. Angelico. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10**, I, 249 bis 255. 1901.)

Untersuchungen über neue Explosivstoffe V, von U. Alvisi. (*Gazz. chim.* **31**, I, 221—243. 1901.)

Untersuchungen über die Säuren des Phosphors; I. Geschwindigkeit der Hydratation der Metaphosphorsäure, von C. Montemartini und U. Egidi. (*Gazz. chim.* **31**, I, 394—400. 1901.)

Die basischen Nitrate des Wismuts, von F. B. Allan. (*Amer. Chem. Journ.* **25**, 307—315.)

Der Verfasser suchte die Frage nach der Existenz der verschiedenen basischen Wismutnitrate durch Anwendung der Phasenregel auf das System zu entscheiden. Wie zu erwarten war, gelangte er zu dem Resultat, daſs es viele der in der Litteratur beschriebenen Salze gar nicht giebt.

F. W. K.

Über die Zirkonerde im Euxenit von Brevig, von K. A. Hofmann u. W. Prandtl. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 1064—1069.)

Beiträge zur Chemie des Thoriums, von B. Brauner. (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 67.)

Studien über Stannosalzlösungen; II. Die Oxydation von Zinnchlorür durch freien Sauerstoff. I. Teil: **Oxydationsverlauf;** II. Teil: **Katalytische Phänomene bei der Oxydation von Zinnchlorür durch Sauerstoff,** von S. W. Young. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **23**, 119 bis 147.)

Beiträge zur Theorie technischer Prozesse, I. Die Bildung von Natriumbikarbonat, von G. Bodländer und P. Breull. (*Zeitschr. angew. Chem.* **14**, 381—390; 405—413.)

Wenn man in eine Lösung von Kochsalz, die mit Methylorange versetzt ist, Kohlendioxyd einleitet, so entsteht unter Bildung von Natriumdikarbonat Chlorwasserstoffsäure, wie daraus hervorgeht, daſs die Verfärbung des Methylorange viel intensiver auftritt, als ob das mit Kohlendioxyd gesättigte Wasser nur Methylorange enthält. Wäre die Wirkung des Kohlendioxyds auf die Kochsalzlösung $3^1/_3$ Millionen mal so groſs, könnte also die Kohlensäure etwa unter diesem Drucke eingeleitet werden, so würde direkt aus der Kochsalzlösung Natriumbikarbonat ausfallen. Um diese Zahl berechnen zu können, haben die Autoren die Löslichkeit des Natriumbikarbonats in Kochsalzlösungen verschiedenen Gehaltes bestimmt. Bei kleineren Kochsalzkonzentrationen ergaben diese Bestimmungen eine Bestätigung des Satzes von der Löslichkeitserniedrigung, bei konzentrierten Lösungen aber ist infolge der beträchtlichen Änderung des Mediums die Erniedrigung viel gröſser, als die Rechnung erwarten läſst. Wärmetönung und Potential des Vorganges, welcher der Ammoniaksodagewinnung zu Grunde liegt, wurden ebenfalls gemessen und mit der Theorie gut stimmende Resultate erhalten. *F. W. K.*

Untersuchungen über Alkalielektrolyse mit dem Glockenverfahren, von GUSTAV ADOLPH. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 581—589.)

Löslichkeit von Calciumhydroxyd in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, von A. GUTHRIE. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **20**, 223 bis 224.)

Studien über die reduzierende Kraft des Calciumcarbids, von FR. v. KÜGELGEN. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 541—550; 557—568.)

Die Erdalkaliferricyanate, von TH. FISCHER und P. MÜLLER. (*Chem. Ztg.* **25**, 321—322.)

Über Baryumhydrür, von GÜNTZ. (*Compt. rend.* **132**, 963—966.)

Eine neue Reihe von Dimerkuriammoniumsalzen, von P. C. RÂY. (*Proc. Chem. Soc.* **17**, 96.)

Chemische Wirkung von Eisensulfiden und von natürlich vorkommendem Schwefel auf Kupfer und Silber bei gewöhnlicher Temperatur und im Trockenen, von G. STRÜVER. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10**, I, 233—236. 1901.)

Neue Untersuchungen über die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* **132**, 897—904.)

Über das radioaktive Blei, 2. Mitteilung, von K. A. HOFMANN und EDUARD STRAUSS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 907—913.)

Über anorganische Fermente II. Die Lähmung der Platinkatalyse durch Gifte, von G. BREDIG und K. IKEDA. (*Zeitschr. phys. Chem.* **37**, 1—68.)

Die Verfasser geben den Grad der „Giftigkeit“ an, welchen die „Platingifte“ der Wasserstoffsuperoxyd zerlegenden kolloïdalen Platinlösung gegenüber zeigen. Dieser Giftigkeitsgrad ist merkwürdigerweise in den meisten Fällen derselben, den dieselben Stoffe dem Protoplasma gegenüber zeigen. Chemische Einwirkung der Gifte auf das Platin kann nach Ansicht der Verfasser nicht Grund der Vergiftungserscheinungen sein, da Blausäure z. B. schon die Wirkung des Platins auf die Hälfte herabsetzt, wenn die Blausäure dem Platin nur etwa $^1/_{200}$ äquivalent ist. Könnte man aber nicht annehmen, daſs in der „Platinlösung“ nur $^1/_{200}$ oder noch weniger des Platins wirklich „aktiv“ ist? Daſs solche „Lösungen“ nicht homogen sind, ist doch sicher. *F. W. K.*

Beiträge zur Kenntnis einiger anorganischer Säuren, von A. MIOLATI und E. MASCETTI. (*Gazz. chim.* **31**, I, 93—139. 1901.)

Verschiedene anorganische Säuren zeigen ein der Tetrachlorplatinsäure analoges Verhalten (vergl. MIOLATI, diese Zeitschrift **22** (1900), 445), spalten also stark das erste, dagegen sehr schwach das zweite Wasserstoffatom als Ion ab. Diese Säuren zeigen daher eigentümliche Erschei-

nungen, z. B. bei der Titration, indem sie je nach der Natur des Indikators sich als einbasisch oder zweibasisch erweisen. *Schaum.*

Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Borbromid, von ALFRED STOCK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 949—956.)

Über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure, von G. CARNIELLI. (*Gazz. chim.* **31**, I, 544—553. 1901.)

Über die angebliche Veränderung der Eigenschaften des Aluminiums, von P. SPICA. (*Boll. Chim. Farm.* **40,** 341—345. 1901.)

Über die Vereinigung von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff, von W. A. PLOTNIKOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **33**, 91—95; nach *Chem. Centralbl.* **1901,** I, 1193—1194.)

Das Atomgewicht des Lanthans und der Irrtum in der „Sulfatmethode" für die Bestimmung des Äquivalentes der seltenen Erden, von B. BRAUNER und F. PAVLIČEK. (*Proc. Chem. Soc.* **17,** 63—64.)

Frühere Atomgewichtsbestimmungen des Lanthans nach der Sulfatmethode sind dadurch entstellt, daſs dem Sulfat selbst noch bei 500° saures Salz beigemengt bleibt. Das Atomgewicht des Lanthans wird bei Berücksichtigung dieses Fehlers 139. *F. W. K.*

Bemerkung über Neodym, von B. BRAUNER. (*Proc. Chem. Soc.* **17,** 67.)

Das Atomgewicht des Praseodyms, von B. BRAUNER. (*Proc. Chem. Soc.* **17,** 65.)

Das Mittel der auf vier verschiedenen Wegen erhaltenen Zahlen ist Pr = 140.94. *F. W. K.*

Über Praseodymtetroxyd und -Peroxyd, von B. BRAUNER. (*Proc. Chem. Soc.* **17,** 66.)

Analytische Chemie.

Über die Thioessigsäure, von N. TARUGI. (*L'Orosi* **24,** 37—47; 73 bis 81. 1901.)

Die Abhandlung enthält u. a. Beleganalysen für die Zuverlässigkeit der Thioessigsäure auch bei quantitativem Arbeiten, und hebt hervor, daſs sich die Thioessigsäure als Ersatz für Schwefelwasserstoff im ständigen mehrjährigen Gebrauch im Laboratorium durchaus bewährt hat. *Schaum.*

Apparate und Hilfsmittel.

Kryoskopische Versuche mit Methylenjodid, von F. GARELLI und V. BASSANI. (*Gazz. chim.* **31,** I, 407—416. 1901.)

Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie V, von G. ODDO. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10,** I, 452—458. 1901.)

Kryoskopische Versuche mit Arsenbromür und Antimonbromür, von F. GARELLI und V. BASSANI. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **10,** I, 255—262. 1901.)

Kryoskopische Untersuchungen, von PAUL CHROUSTCHOFF. (*Compt. rend.* **132,** 955—957.)

Bei kryoskopischen Messungen hat sich der Verfasser mit sehr gutem Erfolge eines Widerstandsthermometers aus Platinsilberlegierung bedient, mit welchem die Milligrade noch genau gemessen werden konnten. Man sollte sich der Widerstandsthermometer überhaupt vielmehr bedienen, als es bisher geschehen ist. *F. W. K.*

Eine Modifikation des Landsberger'schen Apparates zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung, von C. N. RIIBER. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **34,** 1060—1064.)

Während das LANDSBERG'sche Verfahren ziemlich viel Lösungsmittel erfordert, kommt der Verfasser mit etwa 70, im Notfalle schon mit 30 ccm Lösung aus. *F. W. K.*



Bücherschau.

Die Molekularrefraktion fester Körper in Lösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln, von Dr. MAX RUDOLPHI. 57 Seiten, Preis 1.20 Mk. (Ravensburg 1901, OTTO MAIER.)

Der Verfasser hat sich die Beantwortung der folgenden Fragen zur Aufgabe gestellt:

1. Sind die für das Brechungsvermögen eines festen Körpers aus Beobachtungen an Lösungen desselben in verschiedenen Lösungsmitteln hergeleiteten Werte untereinander gleich oder nicht?

2. Wie gestalten sich die Verhältnisse im Falle, dafs in allen diesen Lösungen der Prozentgehalt an gelöstem Körper grösser ist, als der am Lösungsmittel?

3. Kann man mit Hilfe der Beobachtungsergebnisse an den Lösungen auch das Brechungsvermögen des gelösten Körpers in geschmolzenem Zustande berechnen? *F. W. K.*

Der Formaldehyd, seine Darstellung und Eigenschaften, seine Anwendung in der Technik und Medizin. Bearbeitet von Dr. L. VANINO unter Mitwirkung von Dr. E. SEITTER, 96 Seiten mit 10 Abbildungen, Preis 2 Mk. (Wien, Pest und Leipzig 1901, A. Hartleben.)

Der Formaldehyd hat gegenwärtig eine Bedeutung, die der Fernerstehende kaum ahnt. Allein in Deutschland werden jährlich 400000 kg in den Handel gebracht, wovon 200000 zur Anilinfabrikation dienen, während die andern 200000 in der Gerberei, in der Papierfabrikation und als Desinfektionsmittel verbraucht werden. Diese Zahlen lassen es gerechtfertigt erscheinen, dafs der so rasch zur Bedeutung gelangte Stoff in einer Monographie behandelt wird, zumal die Anwendung vermutlich rasch steigen wird. Der Verfasser schildert Darstellungsweise und Eigenschaften des Aldehyds, ganz besonders ausführlich aber seine Hauptverwendungsarten. — Das vorliegende Heft bildet den 248. Band der bekannten HARTLEBEN'schen chemisch-technischen Bibliothek. *F. W. K.*

Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen, mit besonderer Berücksichtigung der in der Galvanotechnik üblichen Arbeitsweisen, von Dr. EDUARD JORDIS. 137 Seiten mit 11 Figuren und 2 Tafeln, Preis 4 Mk. (Halle 1901, WIHELM KNAPP.)

Galvanoplastik und Galvanostegie haben aus den Lehren der modernen theoretischen Chemie, die ganze Gebiete unserer Wissenschaft, vor allem aber die Elektrochemie, neu befruchtet und neu belebt haben, noch nicht den Nutzen gezogen, den man wohl erwarten könnte. Der hauptsächlichste Grund hierfür ist wohl der, daſs diese Techniken im Besitze zahlreicher, zwar rein empirisch aber doch vorzüglich ausgearbeiteter Verfahren sind, und daſs der Praktiker kaum Zeit und Anlaſs hat, sich um die wissenschaftlichen Grundlagen seiner trefflichen Rezepte zu bekümmern. Zudem fehlen ihm meist noch die für solche Studien erforderlichen Vorkenntnisse. Es ist das zu bedauern, denn einerseits würde voraussichtlich Galvanoplastik und Galvanostegie durch Anwendung der Errungenschaften der reinen Wissenschaft auf ihre Probleme denselben Nutzen ziehen, wie ihn andere Gebiete der angewandten Elektrochemie in so reichem Maſse gezogen haben, andererseits aber würde auch die reine Wissenschaft ohne Zweifel aus der wissenschaftlichen Durcharbeitung der trefflichen „Rezepte" der Praktiker eine reiche Ausbeute davontragen. Es wäre deshalb im Interesse beider Teile sehr erwünscht, wenn die gegenseitigen Beziehungen etwas innigere würden. In diesem Sinne zu wirken, hat der Verfasser des vorliegenden Buches sich zur dankenswerten Aufgabe gestellt. Die erste Hälfte der Druckbogen enthält in gedrängter Darstellung die galvanotechnischen Arbeitsweisen, welche für die verschiedenen Zwecke und Metalle in der Metalldarstellung, Galvanoplastik und Galvanostegie üblich sind. Hier ist wesentlich Bekanntes in übersichtlicher Weise zusammengetragen und die sehr zahlreichen Litteraturnachweise sind recht dankenswert. Hin und wieder hat der Verfasser auch eigene Ansichten und theoretische Erwägungen eingeflochten, denen man sehr oft kaum wird zustimmen können, nota bene so weit man sie versteht. Auf S. 69 z. B. stehen zwei merkwürdige Gleichungen, von denen die zweite die anodische Reduktion des Indigotins durch Wasserstoffionen wiedergeben soll. Abgesehen davon, daſs die Gleichung gar keine Reduktion darstellt, sondern die Bildung einer ungespaltenen Molekel aus ihren Ionen, kann das Wasserstoffion doch überhaupt nie reduzierend wirken, sondern nur oxydierend. Dieselbe Verwechslung findet sich leider noch öfter, nicht nur weiter unten auf derselben Seite, sondern z. B. auch noch auf Seite 111, wo das Wasserstoffion zu Wasser oxydiert werden soll. Die Auseinandersetzungen über das Verhalten des Zinks in Lösung (S. 66—74) hätten wesentlich kürzer und dadurch übersichtlicher gefaſst werden können, zudem ist die Aufzählung der denkbaren Ionen (S. 70 u. 73) noch nicht vollständig, indem z. B. $Zn(OH)^{\cdot}$ und $HSO_4{}'$ fehlen. Der Schluſssatz (S. 74) ist

übrigens ganz mifsraten, auch ist die gedachte Fähigkeit der Metallhydroxyde schon oft beachtet und auch ausführlich erörtert worden (Akkumulator, Superoxydelektrode u. s. w.)

Der zweite Teil des Buches enthält einen „Theoretischen Teil" (12 Seiten), „Vorhandene Mefsmethoden" (4 Seiten) und „Eigene Messungen" (29 Seiten). — Auch hierin dürfte der Verfasser bei seinen Darstellungen und Darlegungen auf manchen Widerspruch stofsen, z. B. auf S. 99 bei der Erklärung der „Knicke" in Stromstärkekurven.

F. W. K.

Die chemische Technologie der Brennstoffe, von Dr. Ferdinand Fischer, Professor an der Universität Göttingen. II. Teil. Prefskohlen, Kokerei, Wassergas, Mischgas, Generatorgas, Gasfeuerungen. VIII + 379 Seiten mit 370 in den Text eingedruckten Abbildungen. Preis 15 Mark. (Braunschweig 1901, Friedr. Vieweg u. Sohn.)

Der Verbrauch an Brennstoffen hat sich ganz gewaltig gesteigert, so dafs, wenigstens zeitweise, eine wesentliche Steigerung der Kohlenpreise, ja geradezu eine Kohlennot herbeigeführt wurde. Für viele Betriebe ist deshalb mehr denn je eine möglichst wirtschaftliche Ausnutzung der Brennstoffe geradezu Lebensfrage. Das vorliegende Buch des in der technischen Chemie wohl bekannten Verfassers wird deshalb den Industriellen aller Richtungen sehr willkommen sein. In dem ersten Kapitel behandelt es die Prefskohlen. Gerade hier sind grofse Fortschritte in der Verwertung minderwertiger Braunkohlen zu verzeichnen, die jetzt auch für Gaserzeuger ausgedehnte Anwendung finden. Kaum weniger grofs sind die Fortschritte in der Kokerei, welche das zweite Kapitel in mehr als 100 Seiten ausführlich behandelt. Kapitel drei: Entgasung der Steinkohlen; Kapitel vier: Vergasung der Kohlen; Kapitel fünf: Wassergas; Kapitel sechs: Mischgas; Kapitel sieben: Generatorgas und Kapitel acht: Generatorgasfeuerungen. — Die zahlreichen Abbildungen des Buches sind durch Klarheit und sorgfältige Ausführung gleich ausgezeichnet, wie das von einem im Vieweg'schen Verlage erschienenen Werke nicht anders zu erwarten ist. Recht störend bei der Lektüre ist übrigens der Druck in deutschen Lettern und die Anwendung einer seit mehr als 20 Jahren aufser Kurs gesetzten Rechtschreibung. *F. W. K.*

Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine, eine Monographie von Dr. W. Eugen Englisch, Privatdozent an der Kgl. Technischen Hochschule zu Stuttgart. 45 Seiten mit 10 Fig. im Text. Preis 3 Mark. (Halle 1901, Wilhelm Knapp.)

Das von Bunsen und Roscoe vor fast 40 Jahren aufgestellte Gesetz, dafs gleichen Produkten aus Belichtungsdauer und Lichtintensität gleiche photochemische Effekte entsprechen, hat zahlreiche spätere Bearbeiter gefunden, und doch ist es noch keineswegs erschöpfend behandelt, was bei

seiner grundlegenden Bedeutung zu immer neuen Versuchen veranlafst. Aber die entgegenstehenden experimentellen und theoretischen Schwierigkeiten sind grofs. Es ist deshalb dankenswert, dafs der Verfasser vorliegender Monographie auf der ersten Seite eine ausführliche Kritik der Arbeitsmethoden im Besonderen mit Bromsilbergelatine und eine Zusammenstellung der seither erschienenen Arbeiten über das Schwärzungsgesetz bringt. Weiterhin folgen drei Arbeiten des Verfassers, welche in den Jahren 1899 und 1900 in dem Archiv für wissenschaftliche Photographie veröffentlicht wurden. *F. W. K.*

Faraday und die Englische Schule der Elektriker, Vortrag in dem Urania-Theater am 9. Januar 1901 gehalten von Professor Dr. SILVANUS P. THOMPSON, Mitglied der königlichen Gesellschaft in London, Direktor der technischen Hochschule der Stadt und Gilden von London (Finsbury Technical College), Vorsitzender der physikalischen Gesellschaft in London. 43 Seiten, Preis 1.50 Mk. (Halle a/S. 1901, WILHELM KNAPP.)

Das Studium des Lebens hervorragender Forscher pflegt genufsvoll und lehrreich zugleich zu sein, ganz besonders aber dann, wenn es von so berufener Seite geschildert wurde, wie das hier geschehen ist. Nach kurzer Beleuchtung der Beziehungen FARADAY's zur englischen Schule der Elektriker erfahren wir Näheres über sein Jugendleben und seine Erziehung; denn „Abstammung und Umgebung bilden die Grundbedingungen im Leben eines jeden Mannes, der Grofses und Erhabenes zu erzielen bestimmt ist“, wie der Verfasser einleitend sagt. Dann folgt eine ausführliche Schilderung der wissenschaftlichen Thätigkeit FARADAY's, die sich von selbst in drei Perioden zerlegt. Eine Würdigung seines Einflusses auf die Wissenschaft schliefst sich dem an, weiterhin folgen eine Besprechung der englischen Schule der Elektriker, die durch den Einflufs der Arbeiten FARADAY's ins Leben gerufen wurde, und zwei neue Entwickelungen über Kraftlinien. — Den Genufs, zu sehen, wie ein hervorragender Forscher der Gegenwart die bahnbrechende Arbeit eines der Grofsen der Vergangenheit schildert und würdigt, sollte sich jeder durch die Lektüre des THOMPSON'schen Vortrages verschaffen. *F. W. K.*

Elektrochemisches Praktikum, von RICHARD LORENZ, Dr. phil., ord. Professor am eidg. Polytechnikum in Zürich, Vorstand der Abteilung für Elektrochemie und physikalische Chemie. 234 Seiten mit 90 Abbildungen im Text, Preis geb. 6 Mk. (Göttingen 1901, VANDENHOECK und RUPRECHT.)

Das vorliegende Buch enthält das Praktikum, welches die Anfänger in Elektrochemie am Züricher Polytechnikum durchzumachen haben, vollständig. Leitfähigkeits- und Potentialmessungen konnten fortgelassen werden, da dieselben in den Büchern von KOHLRAUSCH und HOLBORN

einerseits und von OSTWALD andererseits vollständig abgehandelt sind. Das Prinzip der Anordnung des Stoffes ist das, daſs dem Anfänger in allererster Linie die Anschauung des Gegenstandes der Elektrochemie an der Hand eigener Versuche übermittelt wird. Die praktischen Handgriffe, die Beschreibung der Instrumente ist stets an der Stelle, an welcher sie zuerst vorkommen, zwischen den Übungen eingeflochten, und es ist darauf Bedacht genommen, den Elektrochemiker so zu erziehen, daſs er mit möglichst einfachen Hilfsmitteln auskommt, von denen eine Reihe im Laboratorium selbst hergestellt werden können. — Der erste Teil des Buches, Seite 1 — 67, umfaſst „Vorübung"; der zweite Teil, Seite 68—96, „Präparative Methoden"; der dritte, Seite 97—124, „Elektroanalyse"; der vierte, Seite 125—185, „Übungen am galvanometrischen Voltmeter" und der fünfte, Seite 186—226, behandelt den „Elektrolytischen Trog".

Auf eine empfehlende oder kritische Besprechung des Inhaltes des von der Verlagsbuchhandlung sehr gefällig und gut ausgestatteten Büchleins muſs im Hinblick auf die Stellung des Verfassers zu dieser Zeitschrift verzichtet werden. *F. W. K.*

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten von Professor Dr. LASSAR-COHN, Königsberg i. Pr. Dritte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Allgemeiner Teil. 213 Seiten mit 106 Abbildungen im Text. Preis 7 Mk. (Hamburg und Leipzig 1901, LEOPOLD VOSS.)

Die vorliegende dritte Auflage des bekannten und weit verbreiteten Werkes ist eine so vollständig umgearbeitete und so wesentlich, namentlich durch ausgiebige Heranziehung der Patentlitteratur erweiterte, daſs es sich fast um ein neues Buch handelt. Wir finden in demselben eine auſserordentliche Menge Material sorgfältig zusammengetragen und systematisch und übersichtlich zusammengestellt, die zahlreichen Litteraturnachweise gestatten zudem in der Mehrzahl der Fälle ein bequemes Zurückgreifen auf die Originalmitteilungen, so daſs das Buch ohne Zweifel ein wohl nie versagender Berater in jedem Laboratorium werden dürfte. Aus dem Titel könnte man herauslesen, daſs die Arbeit LASSAR-COHN's dem Anorganiker und Physiko-Chemiker nichts bietet. Für den vorliegenden allgemeinen Teil wäre dieser Schluſs jedoch ganz und gar nicht zutreffend, denn er behandelt die allgemeinen Operationen, die der Anorganiker, Analytiker und Physikochemiker nicht weniger anzuwenden hat, als der Organiker. *F. W. K.*

Leitfaden der qualitativen Analyse und der gerichtlich-chemischen Analyse, von Dr. KARL POLSTORFF, a. o. Professor an der Universität Göttingen. 144 Seiten, Preis 2 Mk. (Leipzig 1901, S. HIRZEL.)

Der Verfasser bringt auf den ersten 44 Seiten die analytisch wichtigen Reaktionen der häufiger vorkommenden Elemente und ihrer Ver-

bindungen in der üblichen Umgrenzung, Anordnung und Darstellung. Die neueren Lehren über die Natur der Salzlösungen sind hierbei gänzlich unberücksichtigt geblieben. Die Seiten 45—59 bringen die „Vorprüfung", die erfreulicherweise im Gegensatz zu zahlreichen anderen, sonst zum Verwechseln ähnlichen Büchern hier ziemlich ausführlich behandelt ist. Es folgt die „Auflösung" und dann auf S. 68—91 „Untersuchung auf Metalle". Die „Untersuchung auf Säuren", S. 92—102, schliefst den ersten Teil des Buches, dessen zweiter Teil, S. 105—143 die „Gerichtlich-chemische Analyse" einnimmt. Die letzte Seite behandelt die „Darstellung der allgemeinen Alkaloïdreagentien". — Der erste Satz des Buches „Die Verbindungen derselben (nämlich der Alkalimetalle) werden durch keines der sogenannten Gruppenreagentien — Schwefelwasserstoff H_2S, Ammoniumhydrosulfid NH_4SH und Dinatriumphosphat Na_2HPO_4 — zerlegt", ist wohl geeignet, bei dem Anfänger, und für diesen ist das Buch bestimmt, grundfalsche Vorstellungen über das Wesen der analytischen Fällungsreaktionen zu erwecken. Auch weiterhin sind Ausdrucksweise und namentlich auch Nomenklatur nicht immer ganz glücklich. *F. W. K.*

Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops, von Dr. Ernst Weinschenk, a. o. Professor der Petrographie an der Universität München, 123 Seiten mit 100 Figuren im Text, Preis 3 Mk. (Freiburg i. Breisgau 1901, Herder'sche Verlagsbuchhandlung.)

Wenn auch in letzter Zeit einige kurz gefafste Lehrbücher erschienen sind, welche die hauptsächlichsten Methoden in der Anwendung des Polarisationsmikroskopes in leichtverständlicher Weise bringen, so dürfte, der vorliegende kurze Abrifs doch vielen willkommen sein, da er in gedrängter Form ebensowohl dem Anfänger als Anleitung zum Arbeiten mit dem Polarisationsmikroskop dienen, als dem Erfahrenen in zweifelhaften Fällen ein zuverlässiger Ratgeber sein wird. Das Buch ist zwar in erster Linie für den Mineralogen und Petrographen bestimmt, viele Kapitel desselben werden jedoch auch für den Chemiker von Wert sein. *F. W. K.*

Über die Chemie der extremen Temperaturen, Habilitationsvorlesung gehalten am 9. Februar 1901 von Dr. G. Bredig, Privatdozent an der Universität Leipzig. 32 Seiten, Preis 0.60 Mk. (Leipzig 1901, S. Hirzel.)

Wenn auch die Frage nach dem Verhalten der Stoffe bei extrem hohen oder extrem tiefen Temperaturen immer schon eine wichtige war, so ist sie doch jetzt ganz besonders in den Vordergrund des Interesses gerückt worden, wo uns die modernen technischen Hilfsmittel, die Luftverflüssigungsmaschinen, die verschiedenen elektrischen Öfen, die Verbrennung des Aluminiums in den Stand setzen, mit verhältnismäfsiger

Leichtigkeit und auf lange Zeit Temperaturen zu erreichen und inne zu halten, die früher nicht für möglich gehalten wären. Der vorliegende Vortrag darf deshalb als eine ebenso interessante wie zeitgemäfse Lektüre auf das Wärmste empfohlen werden. *F. W. K.*

Das Chromylchlorid und die Etard'sche Reaktion, von Dr. GEORG ROHDE, Privatdozent an der Kgl. Technischen Hochschule in München. 62 Seiten, Preis 2.40 Mk., im Abonnement 2 Mk. (Stuttgart 1901, FERDINAND ENKE.) 7. und 8. Heft des 6. Bandes der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge".

Wenn der Inhalt des vorliegenden Heftes gröſstenteils auch dem Gebiete der organischen Chemie angehört, so bieten die ersten Seiten historischen Inhaltes doch auch dem Anorganiker manches Interessante.

F. W. K.

Über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd und Bleichlorid.

Von Julius Friedrich Sacher.

Mit 23 Figuren im Text.

Erster Teil.

Natriumhydroxyd.

Geschichtliches.

Mit der Elektrolyse der geschmolzenen Alkalihydroxyde hatte sich als Erster Sir Humphry Davy[1] beschäftigt; es gelang ihm, indem er diese Körper geschmolzen in einem Platinlöffel als Anode unter Benutzung eines Platindrahtes als Kathode elektrolysierte, die bis dahin unbekannten Elemente, Kalium und Natrium, zu isolieren. Aus seinen Arbeiten ging hervor, dafs bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kalium- und Natriumhydroxyd an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Metall abgeschieden wird; Wasserstoff erscheint nur dann, wenn Wasser im Elektrolyten im Überschufs vorhanden ist.

Durch spätere Arbeiten von Brester[2] und Bourgoin[3] wurden die Resultate Davy's nur bestätigt.

Erwähnung gebührt einer Untersuchung von G. Janeczek.[4] Entgegen der damals herrschenden Meinung, dafs Wasser durch die Elektrolyse in H_2 und O gespalten werde, fafste Janeczek die elektrolytische Zersetzung als einen Zerfall in H und OH auf, wobei er die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd als einen primären, die Abscheidung des Sauerstoffes als einen sekundären Vorgang betrachtete. Geleitet von dieser Überlegung studierte er die elektrolytische Zersetzung geschmolzener Alkalihydroxyde. Zunächst wurde entwässertes geschmolzenes Kaliumhydroxyd in einer offenen Schale der Elektrolyse unterworfen, wobei an der positiven Elektrode eine lebhafte Sauerstoffentwickelung, am negativen Pole das Auftreten von Kalium,

[1] Ostwald's Klassiker Nr. 45, S. 56; Phil. Trans. (1808), 1; Ostwald's Geschichte d. Elektrochemie, S. 204; Gilb. *Ann.* 30, 369; 31, 113.

[2] *J.* 1866, 84; *Arch. neerl.* 1, 296.

[3] *Bl.* [2] 12, 435.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8 (1875), 1018.

jedoch keine Gasentwickelung (Wasserstoff) wahrgenommen wurde. Derselbe Versuch wurde alsdann in einem geschlossenen Silbercylinder wiederholt und die Elektrolyse längere Zeit fortgesetzt; das hierbei entwickelte Gas wurde aufgefangen und analysiert. Dasselbe erwies sich als bestehend aus Wasserstoff und Sauerstoff. Während der Elektrolyse entwichen aufserdem noch Wasserdämpfe, die sich in den Gasentwickelungsröhren kondensierten. JANECZEK erklärt das Auftreten von Wasserdampf nach der Gleichung $2\,OH = H_2O + O$; die Entwickelung von Wasserstoff schreibt er sekundär der Einwirkung des Kaliums auf das geschmolzene Kaliumhydroxyd zu, wofür die Thatsache sprach, dafs selbst nach Unterbrechung des Stromes, aber fortgesetzter Erwärmung, die Wasserstoffentwickelung noch lange fortdauerte. Nach beendeter Wasserstoffentwickelung wurde die geschmolzene Masse in Wasser geworfen; eine weitere Entwickelung von Wasserstoff fand hierauf nicht mehr statt, was ein Beweis dafür war, dafs kein freies Kalium mehr zugegen war. Liefs man jedoch die Schmelze gleich nach Unterbrechung des Stromes erkalten, so entwickelte sie mit Wasser noch reichliche Mengen von Wasserstoffgas.

Bedeutendes Interesse erfuhr die elektrolytische Zersetzung geschmolzener Ätzalkalien durch das Verfahren von CASTNER,[1] womit das Problem der technischen Kalium- und Natriumdarstellung aus ihren Hydroxyden gelöst ward. In theoretischer Hinsicht lieferten die Untersuchungen CASTNER's indes nichts Neues.

Die Elektrolyse der geschmolzenen Ätzalkalien ist ebenfalls wichtig für das Kohleelement von JACQUES,[2] welches eine Kombination von Kohle und Eisen, in geschmolzenes Ätznatron tauchend, darstellt. Eine ähnliche Anordnung ist bereits vor JACQUES von ARCHEREAU[3] vorgeschlagen worden, welcher an Stelle des Eisens Kupfer anwandte.

A. Polarisationsmessungen.

Polarisationszelle und Elektroden.

Bei Untersuchung geschmolzener Ätzalkalien fällt es aufserordentlich schwer, ein passendes, widerstandsfähiges Gefäfsmaterial

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* (Berlin) 1 (1894/95), 110; *Engineering and Mining Journ.* 57 (1894), 580.

[2] *Jahrb. f. Elektrochem.* 3 (1897), 91; HABER's Lehrbuch, S. 184—186; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4, 129. 165; Schule d. Elektrochemikers, S. 282.

[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4, 131.

zu finden; wir sind bei solchen Versuchen im allgemeinen auf Metalle angewiesen, von denen Gold, Platin, Silber, Eisen und eventuell auch Nickel verwendbar sind. Doch erfüllen auch sie ihren Zweck nur teilweise, da, mit Ausnahme des Goldes allenfalls, alle mehr oder weniger von geschmolzenen Alkalihydroxyden korrodiert werden. Nach meinen Erfahrungen wird auch Silber angegriffen. Ich habe bei allen Versuchen in Silberschalen beträchtliche Mengen von Silber in den Schmelzen nachweisen können. Es ist vor allem der Sauerstoff der Luft — und diese konnte ich bei meinen Untersuchungen von der Alkalischmelze nicht ausschliefsen —, der den Angriff der Schmelze gegen das Metall bedingt; dies erkennt man schon daran, dass Silbergefäfse hauptsächlich an der Grenze, wo Schmelze und Luft zusammentreffen, merklich korrodiert werden. Bei der Elektrolyse von Natriumhydroxyd ist Silber als Anodenmaterial aus demselben Grunde gar nicht zu verwenden, da die Anode unter dem Einflusse des entwickelten Sauerstoffes vollständig aufgezehrt wird. Silber widersteht der Einwirkung der Schmelze nur dann, wenn die Luft etwa durch Überleiten von Wasserstoff- oder Stickstoffgas von derselben ferngehalten wird.

Auch Platin erwies sich als Anodenmaterial nicht gerade als zweckmäfsig, da dasselbe bei den hohen Stromstärken, mit denen elektrolysiert wurde, in ebenfalls beträchtlicher Menge (wenn auch viel geringerer als Silber) in die Schmelze übergeht.

Vom Golde mufste Abstand genommen werden, da Goldtiegel nicht zur Verfügung standen und etwa galvanostegisch vergoldete Platinschalen ihren Zweck nicht erfüllen.

Von den beiden noch erübrigenden Metallen, Eisen und Nickel, ist das erstere für die vorliegenden Versuche am geeignetsten; beruht doch die Ausführbarkeit des Castner'schen Verfahrens der Alkalimetalldarstellung aus den Hydroxyden auf der Erkenntnis von der Brauchbarkeit des Eisens als Gefäfs- und Elektrodenmaterial. Zwar wird auch dieses Metall, wie bekannt, bis zu einem gewissen Grade von geschmolzenen Ätzalkalien angegriffen; es widersteht der Einwirkung letzterer jedoch fortan, sobald sich der sogenannte passive Zustand eingestellt hat.

Als Polarisationszelle wurden gestanzte Eisentiegel, die gleichzeitig die Anode bildeten, angewendet, bei einigen Vorversuchen auch Nickeltiegel; dieselben wiesen jedoch stets einen gewissen Gehalt an Kupfer auf.

Nach dem Vorschlag von Herrn Prof. Lorenz dienten als Ka-

Entwässerung der Schmelze. Dieselbe ist anfangs farblos; na
20 Minuten färbt sie sich jedoch schwach hellgrün, wird mit
schreitender Erwärmung dunkelgrün, bis sie schliefslich nach
gewissen Zeit — bei höherer Temperatur umso früher — be
plötzlich eine rötlich dunkelbraune Farbe annimmt, welches
sehen die Schmelze sowohl bei fortgesetzter Erwärmung als
bei der Erkaltung bis beinahe zum Erstarrungspunkt beibehä

Eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinung
C. Liebenow und Dr. Strasser[1] gegeben, welche gelegentlich
Untersuchungen über das Jacques'sche Kohleelement die Vor
beim Schmelzen der Alkalihydroxyde in Metallgefäfsen st
hatten. Hiernach geht Eisen in die Schmelze über, solang
grüne Farbe anhält; eine weitere Lösung des Eisens hört j
auf, sobald die Schmelze dunkelbraun geworden ist. Währen
Lösung des Eisens entwickelt sich Wasserstoff.

Es ist nun hiernach klar, dafs der Lösungsvorgang des I
in dem geschmolzenen Elektrolyten, bezw. das Aufhören dess
Änderungen des Potentials zwischen Eisentiegel und Schmelz
dingen mufs. Es wird daher zu erwarten sein, dafs beim Einta
eines Eisendrahtes in das geschmolzene Alkalihydroxyd zwi
Draht und Tiegel Potentialdifferenzen auftreten werden. Ein
facher Versuch bestätigt diese Erwartung. Taucht man i
Eisentiegel frisch geschmolzenes Ätzkali oder Ätznatron einen I
draht und verbindet man Draht und Tiegel mit einem Spann
messer, so beobachtet man anfangs, wenn die Schmelze noch
grünlich gefärbt ist, keine oder nur nach einigen Hundertsteln
zählende Spannungen, welche jedoch nach Verlauf von einer h
oder einer Stunde (bei höherer Temperatur umso früher) sehr
bis über 1 Volt anwachsen können, um dann wieder bis auf w
Centivolt abzunehmen.[2] Liebenow und Strasser mafsen bein
kali Maximalspannungen von ca. 1 Volt; bei den von mir a
führten diesbezüglichen Versuchen mit geschmolzenem Nat
hydroxyd ergaben sich mitunter Potentialdifferenzen von 1.6
zwischen Tiegel und Draht.

Die maximalen Spannungen stellen sich ein nach dem
schwinden der grünen und dem Auftreten der dunkelbraunen

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 3 (1896/97), 16.

[2] Auf diese Spannungsdifferenzen hat zuerst Reed aufmerksam ge
ohne jedoch hierfür eine annehmbare Erklärung gegeben zu haben.
World 28, 98. 159.

der Schmelze. Die chemische Reaktion, welche diesen Farbenumschlag bedingt, ist, wie Liebenow und Strasser beobachtet haben, eine endotherme. Mit dem Farbenumschlage in Dunkelbraun fällt plötzlich die Temperatur der Schmelze. Ich habe hierüber einen Spezialversuch angestellt, indem ich die Lötstelle des Thermoelements ohne jede Schutzhülle in die Ätznatronschmelze eintauchen liefs, und beobachtete einen Temperaturabfall von ungefähr 25°.

Wird eine bereits dunkelbraun gewordene Schmelze längere Zeit noch weiter erhitzt, so findet relativ rasch der Abfall der Spannung statt; ist derselbe einmal eingetreten, so bleibt die Potentialdifferenz zwischen Tiegel und Draht dauernd klein, und es gelingt nicht, ein zweites Mal die Periode höherer Spannung hervorzurufen etwa durch abwechselndes Erwärmen und Wiedererkaltenlassen der Schmelze.

Aus diesen Versuchen schlossen Liebenow und Strasser, dafs eine Veränderung des Elektrolyten die Erscheinungen änderte. Hierdurch veranlafst, führten sie mit Hilfe der Ostwald'schen Normalelektrode Einzelpotentialbestimmungen zwischen Eisen und Alkalihydroxydschmelze aus; wenn auch die auf diese Weise gemessenen Werte nur relativen Charakter besitzen, so sind sie doch vollkommen geeignet, das Verhalten des Eisens im Kohlenelemente bei dessen Bethätigung zu erklären. Aus den Versuchen der genannten Forscher ging hervor, dafs das Eisen in Berührung mit geschmolzenen Alkalihydroxyden zu verschiedenen Zeiten zwei verschiedene Spannungen annimmt, die sich um mehr als ein Volt unterscheiden. Solange die Schmelze das Eisen löst, ist dasselbe stark negativ; hat die Schmelze die braune Farbe angenommen, so löst sich das Eisen nicht mehr; es verliert seine negative Ladung und wird passiv. Dieser passive Zustand des Eisens wird bedingt durch die oxydierende Wirkung des Elektrolyten unter dem Einflusse der äufseren Luft. Leitet man Luft oder Sauerstoff in frisch geschmolzenes Alkalihydroxyd, so wird alsbald der passiv machende Zustand der Schmelze hervorgerufen, während derselbe durch Wasserstoff, Leuchtgas, Schwefelwasserstoff aufgehoben wird.

Hieraus ergab sich der berechtigte Schlufs Liebenow's und Strasser's, dafs es das gelöste Eisen selbst und zwar in hochoxydiertem Zustande ist, wodurch die passiv machende Wirkung der Schmelze verursacht wird.

Beobachtungsmethode.

Es mag im voraus bemerkt werden, dafs die folgenden Versuche zur Messung der elektromotorischen Gegenkraft bei der Elektrolyse des geschmolzenen Natriumhydroxyds den Charakter von Vorversuchen trugen, welche zur vorläufigen Orientierung für die später auszuführenden Zersetzungsspannungsbestimmungen dienen sollten. Im Laufe dieser Untersuchungen zeigte sich, dafs auch die Polarisationsbestimmungen brauchbarere Resultate ergaben, als im vorhinein erwartet worden war.

Aus dem über das Verhalten des geschmolzenen Ätzkali Gesagten erhellt, dafs Bestimmungen der elektromotorischen Gegenkraft bei der Elektrolyse von geschmolzenen Alkalihydroxyden nur dann ausgeführt werden können, wenn das als Elektrodenmaterial angewandte Eisen bereits passiv geworden ist, d. h. wenn der das Eisen passiv machende Zustand des Elektrolyten sich eingestellt hat. Dies ist die Hauptbedingung für die im folgenden ausgeführten Polarisationsmessungen. Würde man das Verhalten des Eisens in der Alkalihydroxydschmelze bis zum Eintritt in den passiven Zustand nicht berücksichtigen, so würden sich fehlerhafte Werte ergeben. Alle Polarisationsbestimmungen wurden daher in bereits braun gewordener Schmelze ausgeführt. Überdies wurde zur Vergewisserung, dafs Schmelze und Eisen sich passiv zu einander verhielten, vor jeder Polarisationsmessung galvanometrisch geprüft, ob das System Eisentiegel—Schmelze—Eisennadel für sich keine (höhere) Spannung mehr ergäbe. War dies nicht der Fall, so wurde mit der Messung so lange gewartet, bis die besagten Spannungen ihr Minimum, welches $\pm$ 0.03 Volt meistens nicht überstieg, erreicht hatten. Potentialdifferenzen zwischen Tiegel und Draht von einigen Hundertsteln Volt sind immer vorhanden; sie sind vermutlich thermotropischer Natur, bedingt durch die Temperaturdifferenz an dem anodischen Eisentiegel und der kathodischen Eisennadel. Dafs die Temperatur des Tiegels eine höhere ist als diejenige der in die Mitte der Schmelzmasse und nur wenig eintauchenden Kathode, ist begreiflich. Bei konstant gehaltener Temperatur, wie es ja bei meinen Untersuchungen stets der Fall gewesen, ist die Geschwindigkeit der Wärmeaufnahme an der Anode und die Geschwindigkeit der Wärmeabgabe an der Kathode zwar ebenfalls konstant, doch werden infolge dieses Umstandes innerhalb der Schmelze, deren einzelne Teilchen nicht alle ein und dieselbe

Temperatur besitzen, Konvektionsströme auftreten müssen. Dieser Vorgang kann wesentlich beeinfluſst werden durch die bei der Erwärmung stattfindende Entwässerung der Schmelze.

Es lag in meiner Absicht, zu prüfen, ob die zwischen Tiegel und Nadel vor Eintreten des passiven Zustandes bestehenden Spannungen mit der Zeit bezw. der Temperatur sich stetig ändern, des weiteren die bei einer bestimmten Temperatur auftretende maximale Spannung zu ermitteln.

Zu diesem Ende wurde reines Natriumhydroxyd in einem über freier Flamme stehenden Eisentiegel erhitzt und in die Schmelzmasse, sobald dieselbe dünnflüſsig geworden, eine Nähnadel, die in einem längeren Eisenstabe mittels Schraube befestigt war (s. S. 409), eingetaucht. Nadel und Tiegel wurden sodann mit einem Weston-Voltmeter verbunden, und nach je 10 Minuten die elektromotorische Kraft des Systems Tiegel—Schmelze—Nadel abgelesen. Der Stromkreis wurde jeweilen nur während der Ablesung am Voltmeter geschlossen. Die Zeit ist von dem Punkte an gerechnet, wo die Schmelze dünnflüssig geworden und die Nadel eingetaucht wurde. Die Temperatur wurde mittels Thermoelement, dessen Lötstelle bei diesen Versuchen ohne jede Schutzhülle in die Schmelze tauchte, gemessen.

Die aus diesen Beobachtungen sich ergebenden Daten wurden graphisch aufgetragen; die so erhaltenen Kurven differieren meist sehr stark. Es zeigte sich, daſs die elektromotorische Kraft bei konstanter Temperatur mit der Zeit nicht regelmäſsig ansteigt, und daſs die Gröſse der maximalen Spannung auſserordentlich verschieden sein kann. Bei meinen Versuchen ergaben sich maximale Spannungen von

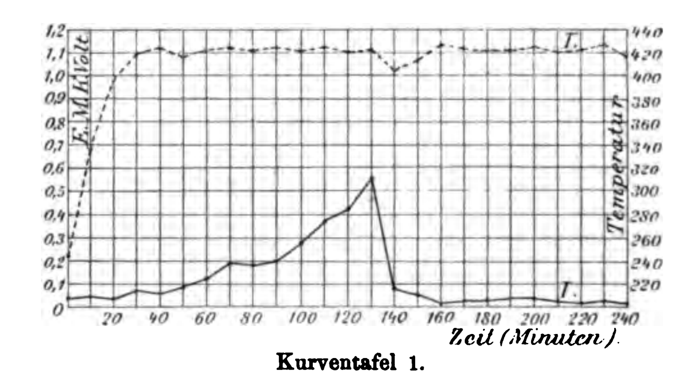
0.52 0.63 1.57
0.55 0.71 } Volt bei einer Durchschnittstemperatur von 420°.

Die Frage, wieso es kommt, daſs in dem einen Falle die Spannung relativ so niedrig, im anderen so hoch ausfällt, ist schwer zu beantworten; man ist diesbezüglich auf die Vermutung angewiesen, daſs ein verschiedener Wassergehalt der Schmelze, sowie die während der Beobachtung stattfindende Entwässerung derselben Diffusionsströme bedingen kann, die Ursache dieser Unregelmäſsigkeit sind. Liebenow und Strasser erwähnen, daſs die Periode höherer Spannung manchmal sogar gänzlich ausbleibt. Einen solchen Fall habe ich nicht beobachtet.

Die nachstehende Tabelle, welche den 5 Beobachtungen willkürlich entnommen ist, ergiebt die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Zeit. In der beigegebenen Kurve ist die elektromotorische Kraft in Richtung der Ordinate, die Zeit als Abscisse aufgetragen; die gestrichelte Kurve drückt die Änderung der Temperatur mit der Zeit aus.

Tabelle I.

Zeit Minuten	E.M.K. Volt	Temperatur ° C.	Zeit Minuten	E.M.K. Volt	Temperatur ° C.
0	0.03	244	130	0.55	422
10	0.04	336	140	0.08	406
20	0.03	396	150	0.05	414
30	0.07	418	160	0.01	426
40	0.05	424	170	0.02	424
50	0.08	416	180	0.02	422
60	0.12	422	190	0.03	422
70	0.19	425	200	0.03	424
80	0.18	422	210	0.02	420
90	0.20	424	220	0.01	422
100	0.28	422	230	0.02	428
110	0.37	424	240	0.01	416
120	0.42	420			



Kurventafel 1.

Nach 130 Minuten war das Maximum der Spannung zu beobachten, nach weiteren 30 Minuten betrug dieselbe nur noch 0.01 Volt, von da ab sie dauernd klein blieb; die Schwankungen bewegten sich innerhalb 0,02 Volt.

Der Strom geht in der Zelle vom Tiegel zur Nadel, ein Zeichen, daſs sich der Tiegel als Lösungselektrode verhält. Bisweilen läſst sich beobachten, daſs unmittelbar nach dem Eintauchen der Nadel der Strom, allerdings nur kurze Zeit, in umgekehrter Richtung geht, bezw. daſs gar kein Strom wahrzunehmen ist. Dies findet seine Erklärung darin, daſs nach dem Eintauchen der Nadel derselbe Vorgang, der sich zwischen Tiegel und Schmelze abspielt, ganz genau zwischen Nadel und Schmelze vor sich geht. Es kann daher leicht der Fall eintreten, daſs das Potential der Nadel in der Schmelze gröſser oder gleich dem Potential des Tiegels ist; dementsprechend beobachtet man entweder einen Strom in umgekehrter Richtung oder überhaupt keinen Strom.

Mehrmals ist meinerseits wahrgenommen worden, daſs eine bestehende Spannungsdifferenz zwischen Tiegel und Nadel kleiner wird, wenn man die Nadel tiefer eintaucht, dagegen gröſser, wenn dieselbe nur ganz wenig in die Schmelze eingetaucht wird. Dies ist nur eine Bestätigung des vorher Gesagten: die Nadel wirkt eben auch als Lösungselektrode. Selbstverständlich kann eine durch verschieden tiefes Eintauchen der Nadel bedingte Spannungsänderung nur solange möglich sein, so lange die Schmelze überhaupt noch im stande ist, Eisen zu lösen.

Am Schlusse dieser Betrachtungen über das Verhalten des Eisens im geschmolzenen Natriumhydroxyd bemerke ich, um Miſsverständnissen vorzubeugen, daſs ich unter „Lösungsvorgang" des Eisens im Natriumhydroxyd nichts anderes verstehe als die Reaktion, welche vor dem Eintreten des passiven Zustandes zwischen dem Eisen und der Schmelze statthat. In diesem Falle von einer Lösung des Eisens zu sprechen, ist deshalb nicht einwandsfrei, weil nicht ohne weiteres behauptet werden kann, daſs die betreffende Oxydverbindung, in welcher sich das Eisen nach Liebenow's und Strasser's Ansicht befindet, in der Ätznatronschmelze thatsächlich gelöst ist. Die oben erwähnte Reaktion dürfte nach der Gleichung:

$$6NaOH + Fe_2 = Fe_2O_3 + 3H_2 + 3Na_2O$$

vor sich gehen. Daſs Fe_2O_3 entsteht, ist auſser Zweifel zu setzen; ob aber dasselbe mit überschüssigem NaOH oder Na_2O eine lösliche Doppelverbindung eingeht oder als solches ungelöst oder gelöst im geschmolzenen Natriumhydroxyd sich befindet, ist zur Zeit nicht anzugeben. Da Liebenow und Strasser die Bildung von Ferrat

annehmen und von einer Lösung des Eisens im Elektrolyten sprechen, so habe ich denselben Ausdruck auch beibehalten.

Die Ermittelung der Polarisation geschah in der Weise, dafs der elektrische Strom längere Zeit durch den Polarisationstrog geschickt, dann plötzlich unterbrochen, und der Trog mit einem Spannungsmesser verbunden wurde. Als solcher diente ein Uppenborn'-sches Spiegelgalvanometer, dasselbe Instrument, welches zur Temperaturmessung verwendet ward. Die Empfindlichkeit desselben betrug bei 2 m Entfernung der Skala vom Spiegel $1.21 \cdot 10^{-4}$ Volt pro ein Skalenteil Ausschlag, oder in Ampères $1.0 \cdot 10^{-7}$ für denselben Ausschlag.

Für die Messungen der Polarisation mufste das Galvanometer mit einem Ballastwiderstand belastet werden; hierfür wurde ein Graphitwiderstand benutzt, der in den Polarisationsstromkreis vor das Galvanometer geschaltet worden war. Es erwies sich als zweckmäfsig, diesen Widerstand so zu wählen, dafs ein konstanter Ausschlag von einem Skalenteil annähernd 0.01 Volt entsprach; Fünftel-Skalenteile konnten überdies noch gut geschätzt, mithin auf 0.002 Volt beobachtet werden, eine Empfindlichkeit, die den vorliegenden Messungen mehr als genügte. Der Widerstand der Zelle pflegte meist 1.5 Ohm nicht zu übersteigen, und konnte daher dem hohen Ballastwiderstand gegenüber vernachlässigt werden.

Vor und nach jeder Polarisationsbestimmung wurde das Galvanometer mit Hilfe eines selbstverfertigten Clark-Elementes, das bei 15° die elektromotorische Kraft von 1.434 Volt besafs, geaicht. Dieses Element wurde von Zeit zu Zeit mit einem von der Reichsanstalt geaichten Normal-Clark verglichen.

Da sich die Kapazität des Polarisationstroges und der Kathoden in allen Fällen stets als genügend grofs erwies, so waren bei allen Beobachtungen die konstanten Ausschläge des Galvanometers, welche durchaus scharf definierte sind, mafsgebend.

Das Schema der Schaltung zeigt die Figur 3 (S. 397).

Der elektrolysierende Strom wurde einer Akkumulatorenbatterie *AB*, bestehend aus 12 hintereinander geschalteteten Akkumulatoren entnommen; in diesem Stromkreise befand sich der Kurbelrheostat *KRh*, mit Hilfe dessen die Stromstärke und Klemmenspannung geändert werden konnte, das Voltmeter *V*, das Ampèremeter *A*, welche beziehungsweise die Spannung und die Stromstärke zeigten, die Polarisationszelle *PZ* und schliefslich der Quecksilberausschalter *Qu*,

welcher das gleichzeitige Ein- und Ausschalten beider Batteriepole gestattete.

Mittels des Umschalters U_1 konnte das Galvanometer G mit der Polarisationszelle PZ einerseits, mit dem CLARK-Element Cl

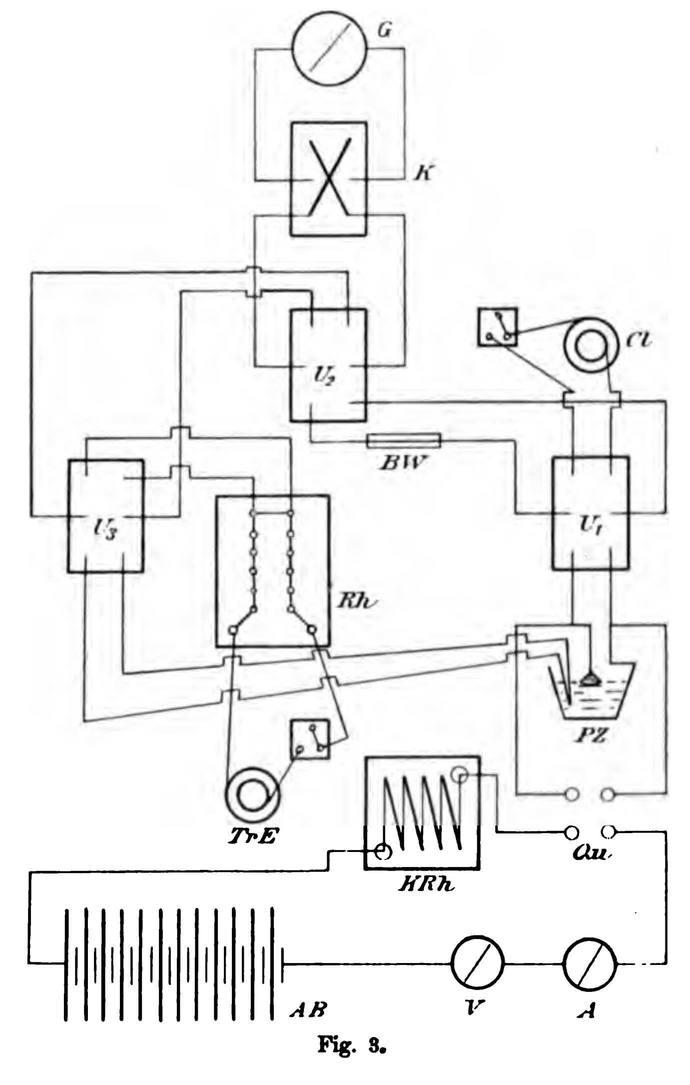


Fig. 3.

andererseits verbunden werden. BW stellt in der Figur den Belastungswiderstand dar. Der Umschalter U_2 ermöglichte die Verbindung des Galvanometers mit dem Polarisationstroge, bezw. mit dem CLARK-Elemente einerseits, andererseits bezweckte er die Ver-

bindung mit dem Thermoelementsystem. Dieses bestand aus zwei Stromkreisen, erstens aus dem Stromkreise des Thermoelementes selbst, zweitens aus demjenigen des Trockenelementes *TrE*, welches zur Aichung des unbelasteten Galvanometers diente; dieses letztere Element, dessen elektromotorische Kraft vor und nach jedem Versuche mittels des Clarks gemessen wurde, entlud man beim Gebrauch desselben durch den Rheostaten *Rh* von 10000 Ohm, von dem aus in passender Weise — gewöhnlich über 10 Ohm — zum Umschalter U_3 abgezweigt wurde, welcher das Galvanometer nach Bedarf mit dem Thermoelement oder mit dem Trockenelement verband. Der Kommutator *K* bezweckte das Kommutieren der Ausschläge.

Das für die vor- und nachstehenden Untersuchungen angewandte Natriumhydroxyd war reinstes Stangenpräparat, bezogen von der Firma Bender und Hobein in Zürich. Dasselbe wurde im Eisenschmelztiegel, der, wie erwähnt, die Anode bildete, zum Schmelzen erhitzt. War die Schmelzmasse dünnflüssig geworden, so wurde in dieselbe die Kathode, eine längere Eisenstricknadel von 1 mm, bezw. 1.5 mm Dicke 2—3 cm tief eingetaucht und das System Tiegel—Schmelze—Nadel in sich geschlossen so lange erwärmt, bis die braune Farbe der Schmelze aufgetreten war. Nachdem sich die gewünschte und zwar konstante Temperatur eingestellt hatte, wurden von Zeit zu Zeit Tiegel und Nadel mit dem Galvanometer verbunden und beobachtet, ob noch höhere Potentialdifferenzen vorhanden seien. Nach einer solchen Beobachtung wurde bis zur nächsten der Polarisationstrog wiederum kurzgeschlossen.

War der passive Zustand der Schmelze und des Eisens eingetreten (waren also keine höheren Spannungen — im Maximum 0.05 Volt — wahrzunehmen), so wurde noch ungefähr eine halbe Stunde mit den Messungen gewartet, während welcher Zeit in der Regel das Galvanometer in der angegebenen Weise geaicht wurde. Alsdann wurde nach nochmaliger Prüfung, ob die erwähnten Bedingungen erfüllt blieben, der polarisierende Strom durch die Polarisationszelle eine bestimmte Zeit lang, 1—5 Minuten, hindurchgeschickt. Was die Zeitdauer der Elektrolyse betrifft, hat sich ergeben, daſs von einer Stromstärke von 10 Ampères an eine halbe Minute genügt, um einen recht konstanten Wert der elektromotorischen Gegenkraft zu erzielen.

Während des Stromdurchganges bemerkt man an der Oberfläche der Schmelze um die Nadel herum ein grauweiſses Kügelchen me-

tallischen Natriums, von welchem sich in der Luft verbrennende Teilchen unter Funkensprühen und Knistern ablösen; neben der Natriumabscheidung ist an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwickelung, an der Anode Sauerstoff wahrzunehmen.

Zur Messung der Polarisation wurden mittels des Quecksilberausschalters beide Pole der Batterie, um Erdschlüsse zu vermeiden, gleichzeitig ausgeschaltet, während das Galvanometer im selben Augenblick mit der polarisierten Zelle verbunden wurde.

Es ist zu erwähnen, dafs die Kapazität der mit Natrium beladenen Kathode unerwarteterweise eine so beträchtliche ist, dafs der Ausschlag des Galvanometerspiegels längere Zeit, mindestens 5 Sekunden, konstant bleibt; in den meisten Fällen konnte derselbe bequem kommutiert werden.

Die folgende Tabelle giebt einige Mittelwerte der auf diese Weise gemessenen Polarisation.

Tabelle II.

Temperatur ° C.	Stromstärke Ampère	Dauer der Elektrolyse	Gemessene Polarisation
442	10.5	1 Min.	2.13 Volt
412	12	2 „	2.27 „
436	11	5 „	2.21 „
527	13	1 „	1.95 „
563	15	2 „	1.91 „

Da diese so ermittelten Werte auf einen höheren Genauigkeitsgrad keinen Anspruch machen können, zumal im vorhinein der Einwand erhoben werden mufs, dafs das an der Kathode verbrennende Natrium die Gröfse der gemessenen elektromotorischen Gegenkraft beeinflussen dürfte, so war ich bestrebt, Mittel zu finden, welche es ermöglichen, die Verbrennung des abgeschiedenen Natriums während der Messung zu verhindern oder doch wenigstens auf ein Minimum zu beschränken. Dies ist mir mit Hilfe des von Prof. Lorenz vorgeschlagenen und eingangs erwähnten Eisenhütchens,[1] welches auf der Eisennadel verschiebbar angebracht werden konnte, gelungen. Das Operieren mit der so modifizierten Kathode geschah folgendermafsen. Zunächst wurden bei Beginn des Versuches jene

[1] Siehe S. 388.

Kautelen, welche das Verhalten des Eisens in der Ätznatronschmelze erfordert, berücksichtigt, wie auf Seite 392 beschrieben wurde. Der Elektrodenhut wurde auf der in die Schmelze eintauchenden Kathode so weit nach unten geschoben, dafs der untere Rand desselben die Schmelze eben berührte. War galvanometrisch festgestellt worden, dafs keine höheren Spannungen zwischen Tiegel und Kathode samt Hut vorhanden waren, so wurde der letztere wiederum nach oben geschoben. Hierauf wurde elektrolysiert und erst kurz vor Unterbrechung des polarisierenden Stromes der Hut über das abgeschiedene Natrium in die Schmelzmasse gesenkt.

Während sich nun allerdings auch an dem äufseren Rande des Hütchens Natrium und Wasserstoff abscheiden, von denen das erstere verbrennt, der Wasserstoff dagegen entweicht, so bleiben die an der Nadel abgeschiedenen Elemente als solche längere Zeit unter dem Hute. Hierdurch wird die Kapazität der beladenen Kathode vergröfsert, und zwar in so hohem Mafse, dafs man den zeitlichen Verlauf der Entladung der polarisierten Zelle gut verfolgen kann.

Ich habe es daher versucht, die Beziehung zwischen elektromotorischer Gegenkraft und Zeit festzustellen, indem nach je 20 Sekunden (innerhalb welcher Zeit alle Ablesungen bequem ausgeführt werden konnten) der Galvanometerausschlag der Polarisation abgelesen wurde. Als Ausgangspunkt, von dem an die Zeit gerechnet ist, wurde der Augenblick, in welchem der Galvanometerspiegel in Umkehr begriffen ist, angenommen. Der erste in den Kurven eingezeichnete Punkt ist also der vom maximalen Galvanometerausschlage nach 20 Sekunden beobachtete. Die Ausschläge innerhalb der ersten 20 Sekunden entziehen sich einer genaueren Beobachtung, da der Spiegel in dieser Zeit sich noch so rasch bewegt, dafs es dem Auge meist unmöglich ist, diese ersten Punkte scharf zu fixieren. Den ungefähren Verlauf der Kurve vom Punkte der gröfsten Elongation zeigt Kurvenstück *AB*, s. Kurventafel 2.

Die Kurven der Polarisationsentladung.

In den folgenden Tabellen sind, unter Berücksichtigung des Seite 390 erwähnten Umstandes, die Entladungspotentiale nur bis auf Centivolt wiedergegeben. Der Kürze halber habe ich denjenigen Daten, welche sich unmittelbar hintereinander wiederholen, die Zahl in Klammern hinzugefügt, welche angiebt, wie oft diese Daten

in Betracht zu ziehen sind. Nach je 8 Ablesungen der elektromotorischen Gegenkraft (ε), welche alle 20 Sekunden gemacht wurden, erfolgte die Messung der Temperatur (T).

Beobachtung 1a.

Kathode von 2.1 mm Dicke tauchte 1.5 cm tief in die Schmelze ein; polarisiert wurde mit 14 Ampère 1.5 Minuten lang.

Tabelle III.

T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt
451	2.21*		2.05		1.30**	450	0.18
	2.18*		1.98	451	1.27**		0.14
	2.17*(2)		1.95		1.22*		0.11
	2.16*	452	1.86		1.16**		0.10
	2.18*(2)		1.74		1.11**		0.07
447	2.17*		1.55		1.05**		0.05
	2.16*		1.42**		0.93		0.03
	2.14*		1.38**		0.78		0.01
	2.12		1.37**		0.44	453	0.01
	2.10		1.33**		0.25		

Beobachtung 2a.

Kathode von 1.5 mm Dicke tauchte 1.2 cm tief ein; Stromstärke des polarisierenden Stromes 14 Ampère; Dauer der Elektrolyse 2.5 Minuten.

Tabelle IV.

T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt	T ° C	ε Volt
432	2.25*		2.17*		1.95		1.18
	2.23*(2)		2.16*(2)		1.87		1.11
	2.22*		2.15*		1.68		1.02
	2.20*		2.14*		1.55		0.87
	2.21*		2.12*		1.47		0.56
	2.20*(2)	438	2.11*(2)	436	1.40		0.14
	2.18*		2.10*		1.31	438	0.05
435	2.19*		2.07		1.27		0.02
	2.18*(3)		2.00		1.23		

Beobachtung 3a.

Kathode, 2.1 mm dick, tauchte 1.3 cm tief ein; polarisiert wurde mit 13 Ampère 5 Minuten lang.

Tabelle V.

T ° C	εVolt	T ° C	εVolt	T ° C	εVolt	T ° C	εVolt
421	2.25*	422	2.12*(4)		1.95		1.11**
	2.21*		2.13*(4)		1.87		1.08**
	2.20*		2.12*		1.71		1.06**
	2.18*(2)	423	2.13*	416	1.51		1.01
	2.17*		2.12*		1.35**		0.95
417	2.16*(3)		2.11*(2)		1.31**	421	0.88
	2.17*		2.10*(2)		1.28**		0.76
	2.15*		2.09*(2)		1.25**		0.67
	2.17*	419	2.08*(2)		1.23**		0.48
	2.16*(2)		2.07*		1.21**		0.22
422	2.15*(4)		2.06*	420	1.20**		0.10
	2.14*(2)		2.03		1.17**		0.05
	2.13*(2)		2.00		1.15**	423	0.01

Beobachtung 4a.

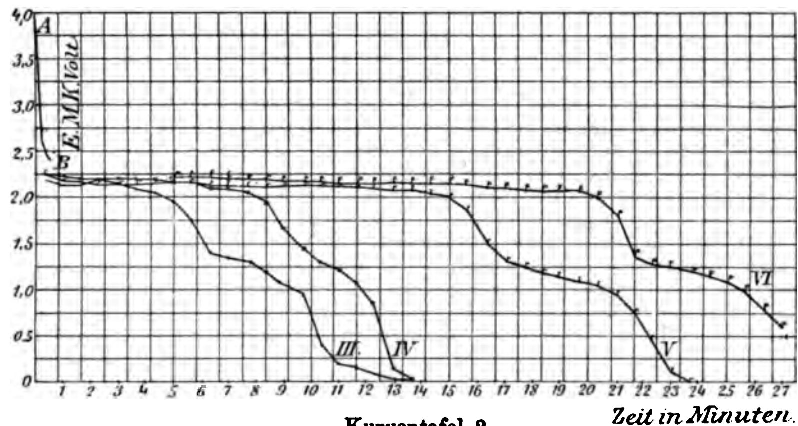
Kathode von 2.1 mm Durchmesser tauchte 1.4 cm tief ein; Stromstärke des polarisierenden Stromes betrug 12.5 Ampère; Dauer der Elektrolyse: 8 Minuten.

Tabelle VI.

T ° C	εVolt	T ° C	εVolt	T ° C	εVolt	T ° C	εVolt
412	2.28*		2.15*(4)		1.98		1.05
	2.26*	409	2.16*(3)		1.81		0.98
	2.24*		2.15*(6)	405	1.54		0.90
	2.23*		2.14*		1.37**		0.78
	2.22*(2)	409	2.13*(2)		1.32**	406	0.72
407	2.21*(2)		2.14*		1.29**		0.62
	2.20*(2)		2.13*		1.26**		0.34
	2.19*(4)		2.12*(3)		1.25**		0.22
405	2.18*(3)	407	2.11*(2)		1.24**		0.14
	2.19*(5)		2.12*		1.21**		0.08
405	2.18*(4)		2.10*	406	1.19**		0.05
	2.17*(2)		2.09		1.16**		0.02
	2.16*(3)		2.05		1.15**	405	0.01
408	2.15*(2)		2.03		1.11		

Die in Tabelle III—VI verzeichneten Daten sind auf Kurventafel 2 veranschaulicht.

Die Kurven verlaufen nach dem steilen Abfall längere Zeit (je nach der gröfseren oder kleineren Kapazität der angewandten Elektroden) beinahe parallel zur Abscissenachse. Innerhalb dieses Kurvenstückes befindet sich zweifelsohne der zu bestimmende Polarisationswert. Als solcher wurde das Mittel derjenigen Werte der



Kurventafel 2.

elektromotorischen Gegenkraft angenommen, die in den diesem Kurventeile angehörenden Zeiten fixiert wurden.[1] In den obenstehenden Tabellen sind die Daten, welche zur Ermittelung des Mittelwertes benutzt wurden, mit einem Sternchen * versehen.

Auf diese Weise wurde aus den vier Tabellen der Polarisationswert zu

2.17 Volt bei 450°, 2.18 Volt bei 434°,
2.14 „ „ 421°, 2.17 „ „ 408°

ermittelt. Derselbe entspricht der Natrium-Polarisation. An der Kathode kann man bei Unterbrechung der Beobachtung während der Entladung bis auf etwa 1.9 Volt metallisches Natrium deutlich wahrnehmen.

Von 2.1 bezw. 2 Volt fällt die Kurve steil ab bis auf ungefähr 1.4 Volt; dieselbe gleicht bis zu diesem Punkte durchaus der Ent-

[1] Eine Auswertung unter Zuhilfenahme der Differenzenquotienten $\left(\frac{\Delta e}{\Delta z}\right)$ ist in diesem Falle unnötig, da die Zeitdifferenzen immer dieselben sind.

ladungskurve des Bleiakkumulators. Von ca. 1.3 Volt an erfährt die Polarisation mit der Zeit eine geringere Abnahme; die Kurve verflacht sich wieder, worauf bei etwa 1.1 Volt abermals ein rascher Abfall erfolgt und zwar bis auf etwa 0.25 Volt, von wo ab die Gröfse der elektromotorischen Kraft, mit der Zeit langsam abnehmend, sich dom Nullwerte nähert.

Der Wendepunkt in der Nähe von 1.3 Volt entspricht aller Wahrscheinlichkeit nach der Wasserstoffpolarisation; dafs er nicht so scharf ausgeprägt ist wie derjenige der Natriumpolarisation, ist nicht überraschend, da die mit Wasserstoff beladene Elektrode eine geringere Kapazität besitzt, als wenn sie mit Natrium beladen ist. Im allgemeinen sind ja Polarisationsmessungen in den Fällen, wo gasförmige Körper zur Abscheidung gelangen, schwieriger auszuführen als in jenen, wo die Elemente in festem Zustande abgeschieden werden. Dieser Umstand macht sich auch beim umgekehrten Prozesse, nämlich bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung, sei es von Elektrolyten in wässeriger Lösung, wie Le Blanc[1] und Bose[2] es erwähnen, sei es bei geschmolzenen Elektrolyten, wie es mich die Erfahrung lehrte, in ungünstiger Weise fühlbar.

Berechnet man in gleicher Weise wie für den Natrium-Punkt den Mittelwert dieses zweiten Wendepunktes, so ergiebt sich aus den Kurven 1 a (2 a läfst ihn sehr undeutlich erkennen), 3 a und 4 a derselbe zu

1.26 Volt bei 452°, 1.20 Volt bei 418°, 1.24 Volt bei 405°.[3]

Diese Daten können indes nur zu Vergleichszwecken dienen.

Wenn auch einerseits die Gröfse der Wasserstoffpolarisation bei der Elektrolyse geschmolzenen Natriumhydroxyds nach den vorläufigen Messungen in Anbetracht des unregelmäfsigen Verlaufes der Kurven in deren unterem Teile stark angezweifelt werden kann, so mufs andererseits doch zugegeben werden, dafs in qualitativer Hinsicht die Existenz eines zweiten Punktes hiermit nachgewiesen ist, und können Zweifel nur betreffs der Auslegung dieses Punktes vorhanden sein.

Zu berücksichtigen wäre sodann noch ein Wendepunkt der Kurve unterhalb 0.25 Volt, auf dessen Interpretation ich mich jedoch einer Behauptung enthalten möchte. Ich vermute, dafs dieser

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 333.

[2] *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 153.

[3] Die hierbei in Betracht gezogenen Daten sind mit einem Doppelstern ** versehen.

letztere Wendepunkt durch einen anodischen Vorgang bedingt ist; zu dieser Vermutung gelangte ich auf Grund der Resultate der Messungen der anodischen Zersetzungswerte; in dem überaus reichlichen Kurvenmateriale, das mir zu Gebote steht, habe ich des öfteren einen Knickpunkt in der Nähe von 0.25 Volt beobachtet.

B. Bestimmungen der Zersetzungsspannung.

Die Ermittelung der Zersetzungsspannung geschah nach der Methode von Le Blanc, sowie derjenigen nach Nernst-Glaser-Bose, welche gestattet, die Vorgänge an der Kathode und Anode getrennt verfolgen zu können; diese letztere kam bei meinen Versuchen weitaus öfter zur Anwendung als die Methode von Le Blanc.

Schaltung.

Dieselbe ist aus dem nachstehenden Schema ersichtlich.

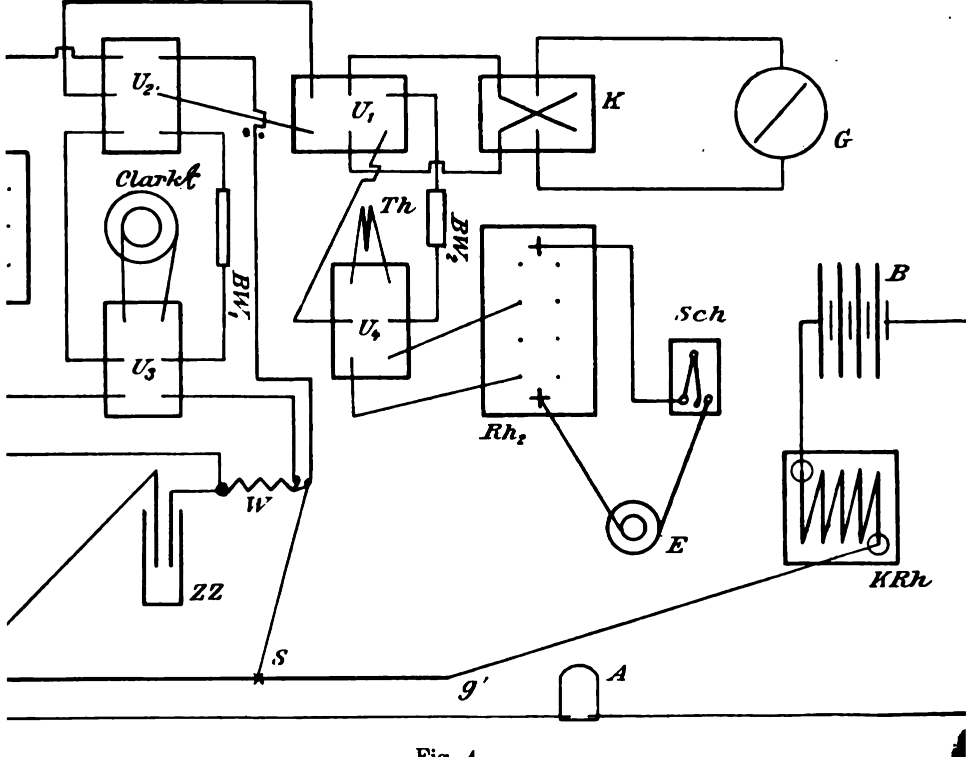


Fig. 4.

Der Zersetzungsstrom wurde einer Batterie *(B)* von 4 in Serie geschalteten Akkumulatoren entnommen, und konnten nach Bedarf 4 oder 8 Volt eingeschaltet werden. Als Stromschlüssel diente der Kurbelrheostat *KRh*. Zur Erlangung einer allmählich ansteigenden Spannung wurde ein Gefällsdraht aus Nickelin von 2.3 mm Stärke verwendet, von dessen einem Ende *g* einerseits und dem Schleifkontakt *S* andererseits zur Zersetzungsquelle abgezweigt wurde. Zwischen Batterie und Gefällsdraht war ein rohes Ampèremeter *A* geschaltet zur ungefähren Messung der Intensität des der Batterie entnommenen Stromes.

Als Hauptmessinstrument kam ein Despretz-d'Arsonval'sches Galvanometer in Anwendung, mit Hilfe dessen die Spannung der Zersetzungszelle, die Stärke des dieselbe durchfliefsenden Stromes und schliefslich die elektromotorische Kraft des Thermoelementes gemessen wurde. Der Abstand der Skala von dem Spiegel des Galvanometers betrug ca. 1.8 m und die Empfindlichkeit des Instrumentes unter diesen Umständen $1.6 \cdot 10^{-6}$ Volt pro Ausschlag eines Skalenteiles. Für die in den einzelnen Stromkreisen zu messenden Ströme mufste das Galvanometer nach Mafsgabe der erforderlichen Empfindlichkeit mit passenden Widerständen belastet werden. Im Hauptstromkreise wurde dasselbe (als Spannungsmesser) mittels eines Graphitwiderstandes belastet, der im Schaltungsschema mit BW_1 bezeichnet ist. Derselbe wurde zweckmäfsig so grofs gewählt, dafs ein Ausschlag von einem Skalenteil annähernd 0.01 Volt entsprach. Mit dieser Empfindlichkeit wurden Spannungen bis auf etwa 4 Volt gemessen. Aufserdem hatte ich mir einen zweiten Graphitwiderstand hergestellt, mit welch' letzterem belastet das Galvanometer pro 1 Skalenteil annähernd 0.005 Volt anzeigte; dieser Widerstand kam zur Benutzung bei Messungen, wo im vorhinein keine höheren Spannungen als etwa 2 Volt gemessen werden sollten.

Zur Messung des durch die Zelle gesandten Stromes wurde nach dem Vorschlage von Herrn Prof. Lorenz folgende Anordnung getroffen. Mit der Zelle in Serie geschaltet war ein Widerstand *W*, als welcher je nach Bedarf von gröfserer oder geringerer Empfindlichkeit des Galvanometers 0.1 oder 0.001 Ohm benutzt wurde. Über diesem Widerstande wurde die Stromstärke in Volt gemessen. Der Stöpselrheostat (Rh_1) von 1000—10 000 Ohm diente schliefslich dazu, die Empfindlichkeit des Galvanometers nach Wunsch noch weiter zu ändern. Um die Ausschläge der Stromstärke in Ampère berechnen zu können, war durch eigens zu diesem Zwecke ausge-

führte Messungen das Instrument mit seinen verschiedenen Empfindlickkeiten in Volt und Ampère geaicht worden. Die Ampère ergeben sich durch Multiplikation der gemessenen Volt mit 10, bezw. mit 1000, je nachdem das Galvanometer über 0.1 oder 0.001 Ohm geschaltet war. Mit dieser Anordnung konnte die Empfindlichkeit des Instrumentes zwischen $1.6 \cdot 10^{-5}$ und $7 \cdot 10^{-2}$ Ampère pro 1 Skalenteil beliebig geändert werden. Eine gröfsere Empfindlichkeit anzuwenden ist wegen der relativ grofsen Stromstärke infolge des geringen Widerstandes des geschmolzenen Natriumhydroxyds — er betrug in den von mir angewandten Zellen im Minimum 1 Ohm, im Maximum 6 Ohm — nicht angängig. Eine Vergröfserung des Widerstandes könnte in einem solchen Falle, wo Metall als Zellenmaterial verwendet werden mufs, nur erreicht werden durch Anwendung einer entsprechend gröfseren Zersetzungszelle. Um den Widerstand jedoch merklich zu vergröfsern, bedarf es bereits solcher Dimensionen des Troges, dafs unter diesen Umständen andere Mängel sich bemerkbar machen. In den Stromkreis vor den Trog einen Ballastwiderstand einzuschalten ist bei obiger Anordnung unstatthaft, da die mit dem Galvanometer ermittelten Werte der Stromintensität dadurch fehlerhaft würden.

Zur Messung der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes mufste die Empfindlichkeit des Galvanometers gleichfalls mittels eines Graphitwiderstandes BW_2 verringert werden. Auch hier erwies es sich als zweckmäfsig, zwei Widerstände zur Hand zu haben. Der eine wurde so bemessen, dafs nach dessen Einschaltung das Galvanometer pro Skalenteil ungefähr 0.01 Millivolt anzeigte; auf Temperaturgrade berechnet ist das rund 1^0 pro 1 Skalenteil. Zur Messung der höheren Temperaturen mufste das Instrument noch unempfindlicher gemacht werden; der hierfür bestimmte Widerstand ward so gewählt, dafs das Galvanometer, mit letzterem belastet, pro 1 Skalenteil 0.1 Millivolt = ca. 10^0 zeigte.

Mittels des Umschalters U_1 konnte das Galvanometer einerseits in den Hauptstromkreis, andererseits in den Thermoelementstromkreis geschaltet werden. Der Umschalter U_2 bezweckte die Verbindung des Galvanometers mit dem einen Ende des Gefällsdrahtes und dem Schleifkontakt, über dem sich die Zelle befand, sowie die Schaltung des Galvanometers über den Widerstand W zur Messung der Intensität des durch die Zelle fliefsenden Stromes. Der dritte Umschalter U_3 diente dazu, das Mefsinstrument einerseits mit dem Aichungs-Clark, andererseits mit dem Gefällsdrahte zu verbinden.

Durch den Umschalter U_4, der dem Thermoelementsystem angehört, wurde das Galvanometer mit dem Thermoelement und zur Aichung des ersteren mit dem Aichungselemente *E*, einem Trockenelemente, verbunden, das durch den Rheostaten Rh_2 von 10 000 Ohm mittels des Stromschlüssels *Sch* geschlossen wurde; von dem Rheostaten wurde über 100, bezw. 10 Ohm zum Galvanometer abgezweigt.

Schliefslich ist noch der Stromwender *K* zu erwähnen, mit welchem sämtliche Ausschläge kommutiert werden konnten.

Zersetzungszelle. Elektroden.

Hauptbedingung für die Ermittelung richtiger Werte bei der Bestimmung von Zersetzungsspannungen gelöster oder geschmolzener Elektrolyte ist die Anwendung unangreifbarer Elektroden. Die Frage nach einem geeigneten Elektrodenmaterial für die Ausführung der genannten Bestimmungen am geschmolzenen Ätznatron gestaltet sich, wie schon erwähnt,[1] recht schwierig, da infolge der hohen Temperatur ein Angriff der Elektroden noch befördert wird. Als Elektrodenmaterial kam fast ausschliefslich Eisen und Platin zur Verwendung. Über das Verhalten des Eisens im geschmolzenen Ätznatron ist bereits gesprochen. Was das Platin betrifft, ist zu bemerken, dafs sich dasselbe meiner Erfahrung nach als Elektrodenmaterial weniger eignet als das Eisen. Auch das Platin wird von geschmolzenem Natriumhydroxyd angegriffen, und ergeben sich deshalb zwischen den beiden Elektroden (Platinschale und Platindraht) Spannungsdifferenzen. Dieselben erreichen zwar keineswegs die Höhe derjenigen, welche beim Eisen vor Eintritt des passiven Zustandes beobachtet wurden, doch ist am Platin ein eigentliches Passivwerden nicht wahrgenommen worden. Ich habe an drei Versuchen mit diesem Metall beobachtet, dafs die höheren Spannungen bei ca. 0.2 Volt liegen; manchmal sinken dieselben auf 0.05 Volt, um aber in der nächsten Zeit wieder zu steigen.

Prinzipiell mufs zugestanden werden, dafs auch beim Platin der passive Zustand sich einmal einstellen würde, doch ist die hierzu erforderliche Zeit — selbst bei höherer Temperatur — eine unvergleichlich längere als beim Eisen. Dies hängt mit der geringeren Löslichkeit des Platins in der Natriumhydroxyd-Schmelze eng zusammen. LIEBENOW und STRASSER[2] haben neben dem Eisen auch

---

[1] Siehe S. 387.

[2] l. c.

andere Metalle, wie z. B. das Nickel und das Silber, auf ihr Verhalten in der Ätzkalischmelze geprüft, wobei sie feststellten, dafs auch diese Metalle im geschmolzenen Ätzalkali passiv werden. Die Kurven, welche die Änderung der Einzelpotentiale nach der Zeit und der Temperatur angeben, lassen ersehen, dafs das Potential des passiven Nickels mit der Zeit und Temperatur stärker schwankt als das passive Eisen; beim Silber ist diese Schwankung gröfser als beim Nickel. So dürften auch beim Platin, das in der Spannungsreihe nahe dem Silber seinen Platz hat, die von mir beobachteten — stets immer wieder auftretenden — Spannungsdifferenzen zwischen den beiden Elektroden auf die Änderung des Platinpotentials mit der Zeit und Temperatur zurückzuführen sein. Zur Zeit ist jedoch das Platin nach dieser Richtung hin noch nicht untersucht.

In dem Falle, wo Eisen als Elektrodenmaterial Verwendung fand, bildete die Zersetzungszelle ein gestanzter Eisentiegel, wie er

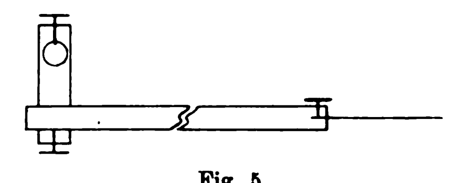


Fig. 5.

bereits bei den Polarisationsmessungen angewandt worden; aufserdem wurden später zu demselben Zwecke cylinderförmige Tiegel, aus Schmiedeeisen hergestellt, benutzt, die vor den gestanzten Tiegeln ihrer geeigneteren Form wegen den Vorzug besafsen, die Schmelze vor den Verbrennungsgasen leichter schützen zu können. Dieselben hatten folgende Dimensionen: Höhe 15.8 cm, innerer Durchmesser 3.8 cm, Wandstärke 0.5 cm.

Bei den Messungen der Zersetzungswerte nach der Methode von Nernst diente die Zersetzungszelle gleichzeitig als „grofse“ polarisierbare Elektrode, die Glaser als „Arbeitselektrode“ bezeichnet (als Anode bei der Bestimmung der kathodischen, als Kathode bei der Ermittelung der anodischen Zersetzungspunkte). Als „kleine“ Elektrode, nach Glaser „Versuchselektrode“ genannt, benutzte ich feine Nähnadeln, welche in einem 45 cm langen und 3 mm dicken Eisenstab mittels Schraube befestigt wurden (s. Figur 5). Derselbe wurde an seinem oberen Ende mit Hilfe einer Klemmschraube in den Stromkreis geschaltet. Zur Vermeidung von Thermoströmen,

hervorgerufen durch eine übermäfsige Erwärmung der Verbindungsstelle Eisenstab—Klemmschraube mit Kupferdraht mufste der senkrecht über dem Tiegel stehende Eisenstab eine gewisse Länge haben; 40 cm erwiesen sich als vollkommen genügend. Die leitende Verbindung des gestanzten Tiegels geschah durch einen angenieteten Eisenblechstreifen, diejenige des Eisencylinders durch einen dicken Eisendraht, der an dem oberen Teile des Cylinders, in den ein Gewinde eingefeilt worden, mehrfach um denselben gewickelt wurde.

Bei den Untersuchungen mit Platinelektroden benutzte ich als Zersetzungszelle Platinschalen; bei den Bestimmungen nach Le Blanc fanden dünne Platindrähte als Elektroden Verwendung, während bei denjenigen nach Nernst die Platinschale, an welche ein längerer Platindraht angeschweifst war, die Arbeitselektrode, ein dünner Platindraht die Versuchselektrode darstellte. Um die Verbindungsstellen der Platindrähte mit den Kupferdrähten einer höheren Temperatur nicht auszusetzen, war das eine Ende der ersteren, welches in die Schmelze tauchte, rechtwinkelig umgebogen, so dafs die Verbindungsstellen abseits der Platinschale zu stehen kamen.

Heizvorrichtung.

Als solche diente in allen Fällen der S. 388 skizzierte Fletcher-Ofen nebst Fletcher-Brenner, bezw. Gebläse.

Bei Anwendung der Eisencylinder wurden dieselben, aufsen mit einer dicken Schichte von Kaolin bestrichen, auf den Boden des Ofens gestellt. Der obere aus dem Ofen ragende Teil des Cylinders war mit Asbestplatten und einer Manschette aus Asbestpapier umgeben, um die Schmelze vor den Ofengasen möglichst zu schützen. Eine ähnliche Anordnung wurde getroffen bei Anwendung von Platinschalen als Schmelztrog.

Temperaturmessung.

Dieselbe geschah mit Hilfe desselben Thermoelementes, welches bei den Polarisationsmessungen benutzt wurde. Statt des eisernen Umhüllungsrohres zum Schutze des die Lötstelle umgebenden Glasrohres wurde ein solches aus reinem Silber angewandt, welches dem Glasrohre genau angepafst war.

Gang der Messungen.

Nachdem das Galvanometer in den verschiedenen Stromkreisen geaicht, in der Zersetzungszelle konstante Temperatur, Passivität u.s.w.

beobachtet worden, wurde mit den Messungen begonnen. Der Reihenfolge nach wurde bei allen Beobachtungen eines Versuches Temperatur, elektromotorische Kraft und Stromstärke bestimmt unter Kommutierung sämtlicher Ausschläge.

Da sich auch bei konstant gehaltener elektromotorischer Kraft der stationäre Zustand des Stromes nur langsam ausbildet — eine Thatsache, auf welche bereits v. Helmholtz, sodann Glaser,[1] Bose,[2] Gockel[3] hingewiesen haben —, so war es behufs Erlangung vergleichbarer Resultate unerläfslich, einen Zeitpunkt nach Schlufs des Stromes zu wählen, in welchem jeweilen die Stromstärke gemessen wurde. Bei meinen Untersuchungen wurde der Ausschlag der Stromstärke alle 3 Minuten nach Stromschlufs abgelesen. Bei den meisten Versuchen habe ich jedoch den Strom während der ganzen Beobachtungsdauer einer Bestimmung überhaupt nicht unterbrochen, nachdem ich mich durch einige Versuche überzeugt hatte, dafs die Schwankungen der Intensität dadurch sogar ein wenig vermindert werden, und dafs überdies der Charakter der Zersetzungskurven hierdurch nicht beeinträchtigt wird. Zwar verlaufen die den Beobachtungen ohne Stromunterbrechung angehörenden Kurven ein wenig flacher, dafür aber regelmäfsiger als diejenigen, welche die Beobachtungen mit Stromunterbrechung ergeben.

Die gefundenen Daten wurden zu einer Kurve graphisch aufgezeichnet, in welcher die Gröfsen der elektromotorischen Kraft in Richtung der Abscissenachse, die der Intensität als Ordinatenwerte aufgetragen sind. Die Ermittelung der Zersetzungswerte geschah in derselben Art, wie dies Glaser bei seinen Arbeiten gethan hat. Je zwei benachbarte, oberhalb und unterhalb des Zersetzungspunktes liegenden Beobachtungspunkte wurden durch eine Linie verbunden; der Schnittpunkt beider Linien ward als der zu bestimmende Zersetzungspunkt angenommen.

Für die Ausschläge der elektromotorischen Kraft ist die entsprechende Skalenkorrektion vorgenommen worden.[4] Bei den Ablesungen der Stromstärke ist von einer solchen Abstand genommen, da die Korrektionsgröfse meist innerhalb der Beobachtungsfehler liegt, welche durch die Schwankungen der Stromstärke bedingt werden.

[1] Diss. Göttingen; *Zeitschr. Elektrochem.* 4, 355. 373. 424.
[2] *Zeitschr. Elektrochem.* 5, 153.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 611—613.
[4] Dieselbe ist jedoch, wie leicht einzusehen, für die zu erreichende Genauigkeit einer (ganzen) Beobachtung unwesentlich.

Bestimmungen nach Le Blanc.

Dieselben wurden in einer Platinschale als Trog mit Eisenelektroden sowohl als auch mit Platinelektroden ausgeführt. Im ersten Falle dienten hierzu zwei Elektroden, deren Abbildung und Beschreibung auf Seite 409 gegeben ist; dieselben waren in einem R. Lorenz'schen Elektrodenhalter[1] eingeschraubt, welcher mittels Klammer und Stativ in einer Höhe von etwa 40 cm über der Platinschale gehalten wurde.

Die folgenden 2 Messungsreihen, die ganz willkürlich einer gröſseren Anzahl entnommen sind, ergeben die nach der in Rede stehenden Methode gewonnenen Daten.

Bezüglich der Ampèrezahlen erwähne ich, daſs die 4. Dezimale nur im Sinne einer Korrektur der Milliampère angeführt ist. Diese Bemerkung bezieht sich auch auf alle folgenden Bestimmungen.

Beobachtung 1 b.

Elektroden: dünne Platindrähte.

Tabelle VII.

$T^0\,C$	E.M.K.	J	$T^0\,C$	E.M.K.	J
390	0.105	0.0016		1.461	0.0002
390	0.206	0.0016	389	1.565	0.0003
390	0.317	0.0016	391	1.618	0.0006
392	0.416	0.0016	392	1.727	0.0041
391	0.502	0.0016	392	1.807	0.0072
391	0.594	0.0016	392	1.908	0.0089
394	0.687	0.0014	389	1.999	0.0145
394	0.773	0.0014	388	2.122	0.0175
391	0.857	0.0015	391	2.228	0.0220
388	0.950	0.0015	391	2.327	0.0495
388	1 038	0.0014	392	2.454	0.106
388	1.134	0.0017	392	2.550	0.153
387	1.246	0.0017	390	2.678	0.200
387	1.362	0.0019	388	2.851	0.288
389			387		

In dieser Tabelle, sowie in den folgenden bedeutet T die Temperatur in Celsiusgraden, E.M.K. die elektromotorische Kraft in Volt, und J die Stromstärke in Ampère.

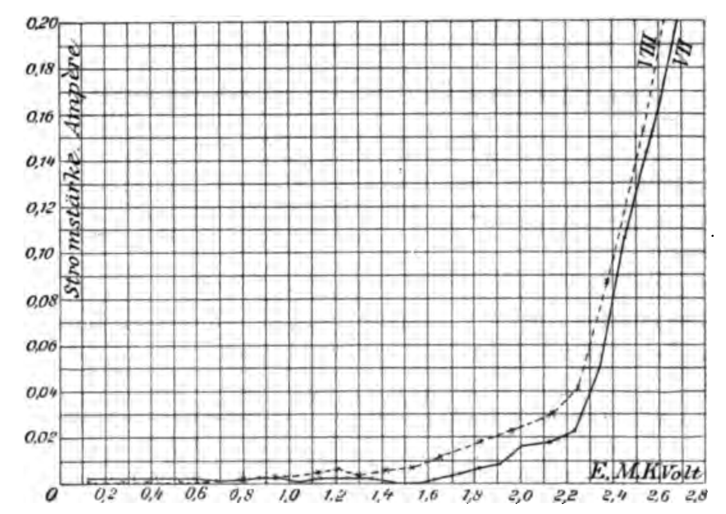
[1] *Zeitschr. Elektrochem.* **4**, 359.

Beobachtung 2b.

Elektroden: Eisennadeln.

Tabelle VIII.

$T\,^\circ C$	E.M.K.	J	$T\,^\circ C$	E.M.K.	J
385	0.125	0	392	1.530	0.0067
386	0.294	0.0003	392	1.648	0.0110
388	0.391	0.0003	392	1.818	0.0175
388	0.541	0.0002	392	1.955	0.0220
388	0.661	0.0009	391	2.125	0.030
388	0.799	0.0013	391	2.246	0.042
388	0.932	0.0020	391	2.377	0.088
388	1.116	0.0044	392	2.530	0.153
389	1.208	0.0047	392	2.652	0.217
390	1.303	0.0040	391	2.814	0.302
392	1.418	0.0063	392		



Kurventafel 3 zu Tabelle VII und VIII.

Während der Elektrolyse beobachtet man von etwa 1.1 Volt an das Auftreten von Sauerstoffbläschen an der Anode, während an der Kathode Wasserstoff frei wird. Bei Spannungen von 2.3 Volt an kann man sich auch von der Anwesenheit des abgeschiedenen Natriums durch Lüften der eintauchenden Kathode überzeugen. Das an derselben haftende, durch die Schmelze erhitzte Natrium

verbrennt momentan, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, unter Funkenerscheinung.

Aus den Kurvenbildern geht deutlich die Existenz eines Zersetzungspunktes hervor, der in dem einen Falle zu 2.23 Volt bei 391°, in dem anderen zu 2.25 Volt bei derselben Temperatur bestimmt wurde. Derselbe entspricht der Spannung, bei welcher Natriumionen in gröfserer Menge herauszuelektrolysieren beginnen. Aus dem Kurventeile unterhalb des Zersetzungspunktes, der in allen beobachteten Fällen mehr oder weniger unregelmäfsig verläuft, ist ein weiterer charakteristischer Knickpunkt nicht zu ersehen; die Kurve verläuft im allgemeinen sich stetig krümmend.

Zersetzungskurven, welche sich aus Beobachtungen bis zu 4 Volt ergaben, wiesen in ihrem oberen Bereiche keine Knicke auf.

Bestimmungen nach Nernst-Glaser-Bose.

Die Versuchsanordnung sowie der Gang der Messungen ist bereits im vorhergehenden beschrieben worden. Es erübrigt daher nur die Angabe der erhaltenen Resultate nebst einigen die Ausführung der Versuche betreffenden Einzelbemerkungen.

Ermittelung des kathodischen Zersetzungswertes.

Beobachtung 3b.

Kathode war eine Eisennadel von 0.4 mm Dicke, welche 8 mm tief in die Schmelze eintauchte; als Anode diente ein gestanzter Eisentiegel.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug für die Messung der Stromstärke $1.6 \cdot 10^{-3}$ Ampère, für die Messung der elektromotorischen Kraft 0.0051 Volt pro Skalenteil.

Tabelle IX.

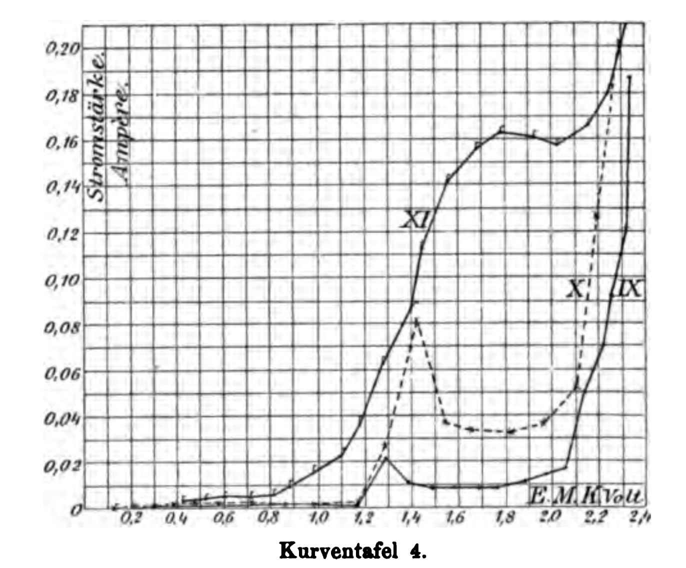
$T\,^\circ C$	E.M.K.	J	$T\,^\circ C$	E.M.K.	J
388	0.164	0	390	1.489	0.0089
387	0.237	0.0003	391	1.591	0.0089
386	0.319	0.0005	391	1.689	0.0089
384	0.411	0.0007	391	1.773	0.0089
388	0.494	0.0005	390	1.890	0.0113
390	0.591	0.0008	388	1.977	0.014
392	0.701	0.0008	387	2.058	0.016
391	0.789	0.0008	389	2.130	0.050
388	0.871	0.0005	391	2.213	0.070
386	1.013	0.0003	391	2.307	0.122
384	1.145	0.0010	389	2.326	0.186
385	1.293	0.0210	390	2.422	0.375
388	1.387	0.0110	391		

Beobachtung 4b.

Kathode: Eisennadel 0.6 mm stark, 31 mm tief eintauchend; Anode: Eisencylinder. Empfindlichkeit des Galvanometers: $1.6 \cdot 10^{-8}$ Ampère, bezw. 0.01287 Volt pro Skalenteil.

Tabelle X.

$T^\circ C$	E.M.K.	J	$T^\circ C$	E.M.K.	J
388	0.117	0	390	1.287	0.027
392	0.211	0.0005	389	1.418	0.081
394	0.297	0.0008	391	1.540	0.087
391	0.383	0.0015	392	1.664	0.084
390	0.468	0.0015	393	1.819	0.082
394	0.582	0.0015	394	1.961	0.086
392	0.713	0.0015	395	2.095	0.053
389	0.863	0.0013	391	2.190	0.130
389	0.988	0.0013	393	2.293	0.237
389	1.159	0.0015	395	2.398	0.387



Kurventafel 4.

Der Verlauf der beiden Zersetzungskurven ist aus Kurventafel 4 zu ersehen.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dafs bei der Zersetzung des geschmolzenen Natriumhydroxyds zwei kathodische Zersetzungspunkte auftreten, von denen der niedrigere dem Entladungspotential

der Wasserstoffionen, der höhere derjenigen Spannung entspricht, bei welcher Natriumionen herauselektrolysiert werden. Der erstere ist zu 1.15 Volt bei 385°, bezw. 1.16 bei 390°, der letztere zu 2.06 und 2.085 Volt bei 389° bezw. 395° bestimmt worden.

Diese kathodischen Zersetzungskurven verlaufen den von Bose erhaltenen anodischen Kurven für gesättigte Oxalsäurelösung durchaus analog; sie lassen ersehen, daſs die Stromstärke im Intervall der beiden Knickpunkte (1.2—2.1 Volt) bei ansteigender Spannung abfällt, bezw. konstant bleibt. Die Erklärung Bose's, wonach dieses merkwürdige Verhalten durch Ionenmangel in der Gegend der kleinen Elektrode bedingt wird, erscheint mir auch auf den vorliegenden Fall anwendbar und befriedigend.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daſs bisweilen diese Zersetzungsknicke nicht so deutlich zu Tage treten, als es für die exakte Ermittelung der Zersetzungswerte erforderlich ist. Ein Beispiel hierfür bietet folgende Beobachtung.

Beobachtung 5 b.

Kathode war eine Eisennadel von 0.5 mm Dicke und tauchte 12 mm ein; Anode: Eisencylinder. Die Empfindlichkeit des Meſsinstrumentes betrug 0.0120 Volt, bezw. $8.3 \cdot 10^{-3}$ Ampère pro Ausschlag von einem Skalenteil.

Tabelle XI.

$T\,^{\circ}C$	E.M.K.	J	$T\,^{\circ}C$	E.M.K.	J
392	0.123	0	388	1.369	0.088
390	0.227	0	388	1.451	0.113
386	0.330	0.0014	387	1.554	0.141
386	0.408	0.0025	389	1.683	0.155
387	0.521	0.0040	390	1.786	0.163
387	0.599	0.0050	390	1.910	0.161
389	0.706	0.0050	388	2.019	0.157
388	0.807	0.0058	388	2.154	0.167
389	0.893	0.0098	387	2.253	0.182
389	0.982	0.015	386	2.329	0.241
389	1.104	0.022	389	2.458	0.397
389	1.181	0.037	391	2.524	0.453
389	1.283	0.063	390	2.625	0.578
			387		

Auch diese Kurve (Kurventafel 4) läſst unzweifelhaft zwei Zersetzungsknicke erkennen; doch sind dieselben nicht so prägnant,

und eine Auswertung der charakteristischen Punkte (nach der graphischen Methode etwa) fällt schwer, da sich hiernach sehr verschiedene Werte (0.8, 1.02, 2.02, 2.07, 2.24 Volt) ergeben, welche der willkürlichen Auswahl ausgesetzt sind.

Tabelle XII und Kurventafel 5 ergeben die Daten einer Beobachtung, welche unter Anwendung von Platinelektroden ausgeführt worden. Dieselbe ist ebenfalls, wie auch die früheren, einer gröfseren Anzahl entnommen.

Beobachtung 6b.

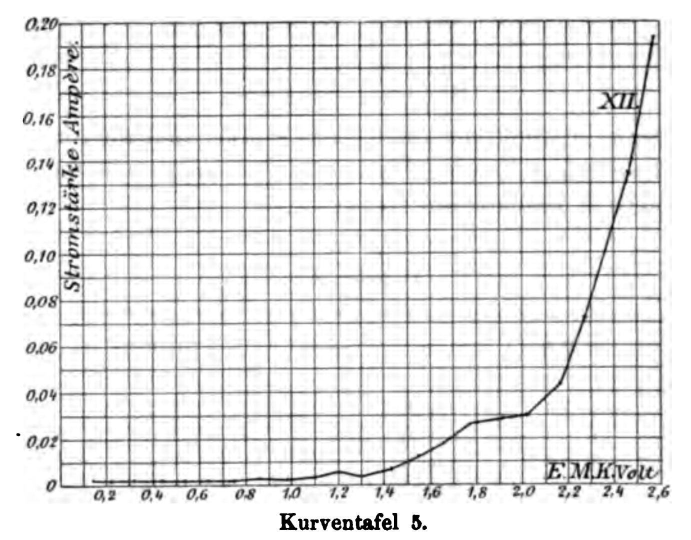
Kathode: Platindraht von 0.3 mm Stärke, tauchte 1 cm tief ein. Anode: Pt-Schale. Empfindlichkeit des Galvanometers: 0.0116 Volt, bezw. $3.5 \cdot 10^{-4}$ Ampère pro Skalenteil.

Tabelle XII.

$T\,°C$	E.M.K.	J	$T\,°C$	E.M.K.	J
385	0.128	0.0007	391	1.307	0.0039
386	0.212	0.0007	391	1.426	0.0070
384	0.314	0.0007	391	1.546	0.012
384	0.431	0.0007	390	1.666	0.018
384	0.525	0.0007	390	1.782	0.026
388	0.637	0.0007	391	1.907	0.029
387	0.749	0.0010	391	2.019	0.030
390	0.870	0.0016	390	2.171	0.044
390	0.985	0.0021	392	2.276	0.072
390	1.100	0.0028	392	2.456	0.133
389	1.201	0.0048	391	2.553	Aus der Skala
			394		

Aus dem Kurvenbild ist nur ein Zersetzungsknick deutlich ersichtlich und zwar der Natriumknick, der sich in diesem Falle zu 2.12 Volt ergab. In ihrem unteren Teile, zwischen 0.8 und 1.4 Volt verläuft die Kurve in allen beobachteten Fällen unregelmäfsig und läfst einen charakteristischen Punkt in der Nähe von 1.1 Volt nicht erkennen. Diesbezüglich liegt die Vermutung nahe, dafs das Platin den Wasserstoff absorbiert — möglicherweise entsteht eine Platin-Wasserstoff-Verbindung — wodurch das Nichtauftreten eines Knickes, wie er sich an Eisenkathoden ergiebt, erklärt ist. Diese Vermutung gewinnt darin eine Stütze, dafs bei allen kathodischen Zersetzungskurven, die sich aus den Beobachtungen mit Platinelektroden er-

gaben, stets zwischen 1.3 und 1.5 Volt — in Kurve XII zwischen 1.3 und 1.4 Volt — ein stärkeres Ansteigen wahrzunehmen ist, welches einem, allerdings sehr schwachen „Knicke“ gleichkommt und dadurch bedingt ist, dafs Wasserstoffionen von besagtem Punkte aus in gröfserer Menge herauselektrolysieren. Dafs dieser Punkt in diesem Falle höher liegt als der mit Eisenelektroden zu 1.15 Volt



Kurventafel 5.

bei 385° ermittelte, erklärt eben die Annahme von der Absorption des Wasserstoffs durch das Platin vollends. Eine solche Absorption wird für die herauszuelektrolysierenden Ionen stets eine Hemmung, eine Verzögerung bedeuten. Solange Platin den Wasserstoff absorbiert, wird ein Knick, bezw. ein erheblicheres Ansteigen der Kurve nicht wahrzunehmen sein; derselbe wird erst dann eintreten, sobald die Platinkathode mit absorbiertem Wasserstoff gesättigt ist.

Ermittelung des anodischen Zersetzungswertes.

Beobachtung 7 b.

Als anodische Versuchselektrode diente eine Eisennadel von 0.5 mm Dicke, welche 15 mm tief in die Schmelze tauchte; die Kathode bildete der als Zersetzungszelle angewandte cylindrische Eisentiegel.

Empfindlichkeit des Galvanometers: 0.0051 Volt, beziehungsweise $1.62 \cdot 10^{-3}$ Ampère pro Ausschlag eines Skalenteiles.

Tabelle XIII.

$T\,^\circ C$	E.M.K.	J	$T\,^\circ C$	E.M.K.	J
394	0.047	0.0016	394	0.808	0.024
395	0.083	0.0041	394	0.870	0.023
395	0.120	0.0081	394	0.953	0.023
395	0.161	0.017	394	1.048	0.018
392	0.195	0.028	394	1.128	0.016
396	0.236	0.0405	396	1.189	0.018
399	0.298	0.034	393	1.329	0.028
398	0.352	0.037	393	1.416	0.059
395	0.403	0.038	392	1.486	0.104
396	0.458	0.038	396	1.551	0.146
394	0.508	0.036	396	1.620	0.224
396	0.564	0.032	395	1.700	0.339
396	0.634	0.028	395	1.794	0.423
398	0.710	0.024	395		

Beobachtung 8 b.

Dieselbe Anordnung wie in Beobachtung 7 b. Die Versuchselektrode tauchte 12 mm tief ein.

Empfindlichkeit des Galvanometers: 0.0052, bezw. $1.62 \cdot 10^{-8}$ pro Ausschlag von einem Skalenteil.

Tabelle XIV.

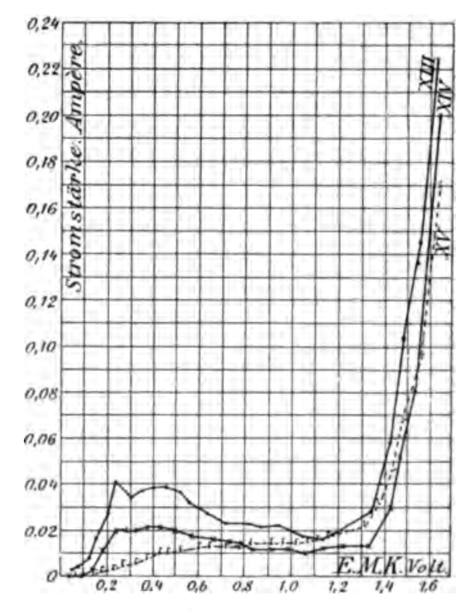
$T\,^\circ C$	E.M.K.	J	$T\,^\circ C$	E.M.K.	J
389	0.038	0	395	0.840	0.011
391	0.086	0.0004	393	0.907	0.011
392	0.128	0.0032	390	0.985	0.010
391	0.182	0.011	391	1.056	0.010
392	0.240	0.020	392	1.144	0.012
391	0.285	0.020	392	1.221	0.014
391	0.332	0.020	395	1.328	0.014
391	0.384	0.021	394	1.420	0.030
391	0.436	0.021	393	1.481	0.052
388	0.499	0.020	393	1.529	0.082
389	0.580	0.018	393	1.642	0.200
393	0.676	0.016	393	1.768	0.349
394	0.738	0.015	394	1.862	Aus der Skala
395	0.791	0.014	394		

Beobachtung 9 b.

Anordnung und Empfindlichkeit des Galvanometers wie in Beobachtung 8 b.

Tabelle XV.

T ° C	E.M.K.	J	T ° C	E.M.K.	J
397	0.064	0.0004	394	0.908	0.013
397	0.127	0.0008	396	0.960	0.013
397	0.167	0.0015	396	1.016	0.013
396	0.215	0.0032	398	1.075	0.014
396	0.270	0.0055	397	1.121	0.015
396	0.316	0.0071	396	1.162	0.017
397	0.373	0.0085	397	1.262	0.020
397	0.425	0.0100	396	1.306	0.022
397	0.472	0.0102	396	1.374	0.031
398	0.520	0.011	396	1.427	0.046
396	0.595	0.012	398	1.480	0.067
397	0.652	0.012	399	1.551	0.095
397	0.723	0.012	395	1.638	0.171
396	0.782	0.012	395	1.778	0.311
396	0.845	0.013	395	1.873	Aus der Skala



Kurventafel 6.

Tafel 6 veranschaulicht den Verlauf der anodischen Zersetzungskurven.

Aus den angeführten Daten ergeben sich zwei Zersetzungsknicke, von denen der höher gelegene zu 1.31 Volt bei 393° und 1.33 Volt bei 395° bestimmte mit grofser Deutlichkeit hervortritt, während der niedrigere aus Tabelle XIV und XIII zu 0.11 und 0.12 Volt bei 395° bezw. 392° ermittelte weniger ausgeprägt ist und bisweilen, wie dies Tabelle XV und Kurve XV zeigen, beinahe gänzlich ausbleibt. Zweifelsohne entspricht der ersterwähnte Zersetzungswert dem Entladungspotential der Hydroxylionen. Bezüglich der Deutung des niedrigeren Knickes liegt der Gedanke nahe, denselben der Entladung von doppelt geladenen Sauerstoffionen zuzuschreiben, deren Existenz Glaser bei der elektrolytischen Zersetzung wässeriger Lösungen dargethan hat. Dafs dieser Zersetzungspunkt beim geschmolzenen Ätznatron so unscharf zu Tage tritt, bisweilen sich der Beobachtung entzieht, erklärt sich leicht aus dem Umstande, dafs das Anodenmaterial, in unserem Falle Eisen, nicht genügend passiv ist. Wenn ich im Vorhergehenden gesagt habe, dafs vor der Ausführung der Messungen der passive Zustand des Systems Tiegel—Schmelze—kleine Elektrode bereits eingetreten war, so führt dies zu keinem Widerspruche, sobald man Passivität des Eisens in Bezug auf die Natriumhydroxydschmelze und Passivität des Eisens in Bezug auf Sauerstoff unterscheidet. Eine Eisenelektrode, die in der Schmelze passiv ist, braucht keineswegs auch gegen (elementaren) Sauerstoff passiv zu sein. In der Regel dürfte eine Eisenanode, selbst wenn sie bezüglich der Schmelze passiv ist, bei der Elektrolyse der letzteren von dem sich allmählich in gesteigerter Menge entwickelnden Sauerstoff angegriffen werden, bis sie schliefslich bei lebhafter Sauerstoffentwickelung gegen Sauerstoff passiv wird; erst dann können wir von einer für Sauerstoff unangreifbaren Elektrode sprechen.

Diese Elektrode giebt Veranlassung zu Schwierigkeiten.

Ich habe eine gröfsere Anzahl anodischer Zersetzungskurven unter Anwendung von Platinelektroden aufgenommen; dieselben verliefen insgesamt dermafsen unregelmäfsig, dafs unter 16 kaum 2 einander auch nur ähnlich waren. Das Platin verhält sich als Anodenmaterial in der Ätznatronschmelze analog dem Silber: es wirkt unter dem Einflusse des entwickelten Sauerstoffs als Lösungselektrode und ist aus diesem Grunde für die Bestimmung anodischer Zersetzungswerte unbrauchbar.

Aus dem Gesagten erhellt, dafs wir in den anodischen Kurven

nur denjenigen Punkt scharf ausgeprägt erwarten können, bei dem bereits eine lebhafte Sauerstoffentwickelung statthat. Eine solche ist aber, in Analogie mit den Nernst-Glaser'schen Auslegungen der anodischen Zersetzungswerte wässeriger Lösungen, wohl bei der Hydroxylentladung anzunehmen. Vom theoretischen Standpunkte kann auch bei der Zersetzung des geschmolzenen Natriumhydroxyds nach derselben Analogie ein schwacher Knickpunkt bei der Sauerstoffentladung (O″-Ionen) erwartet werden, sei es nun, dafs die letztere davon herrührt, dafs schon das NaOH in Na˙, H˙ und O″ dissoziiert ist, sei es, dafs das in der Schmelze vorhandene Wasser die O″-Ionen liefert; jedenfalls würde aber dieser Sauerstoffknick infolge der (wie angenommen werden kann) geringen Konzentration der O″-Ionen an der Anode an und für sich schwach ausgeprägt sein. Hierzu kommt, dafs in diesem Stadium der Elektrolyse (unterhalb 1.3 Volt) die Anode (weil eben nicht mit stärkerer O-Entladung polarisiert) noch „aktiv" sein und demgemäfs als Lösungselektrode in Lösung gehen kann.[1] Hierdurch bildet sich an derselben ein Potential aus, welches in den Kurven ebenfalls zum Ausdruck gelangt.

Thatsächlich habe ich bei den meisten Beobachtungen einen Angriff der Anode seitens des entwickelten Sauerstoffs wahrnehmen können. Bei Anwendung von Eisenelektroden war die besagte Elektrode mit einer dünnen Schicht einer rotbraunen Substanz, offenbar Natriumferrat, überzogen, welche, in ein kleines, mit einigen Tropfen Wasser gefülltes Reagensröhrchen gebracht, sich darin unter Bildung intensiv rot gefärbter Schlieren sehr leicht auflöste; die rote Farbe schwand in wenigen Augenblicken, und flockiges Eisenhydroxyd setzte sich am Boden des Gläschens ab.

An Platinelektroden beobachtete ich Schwarzfärbung.

Elektrolysiert man geschmolzenes Natriumhydroxyd zwischen Silberelektroden, so erfolgt Lösung der Anode und Silberabscheidung an der Kathode.

Aus diesen Thatsachen folgt, dafs unterhalb der Hydroxylentladung der schon an sich schwache Sauerstoffknick vielfach verdeckt und gestört werden mufs durch andere Potentiale, herrührend von der Aktivität der Metalle. Das Aktivwerden der gegen die Schmelze passiven Anode erfolgt durch den Einflufs des entwickelten Sauerstoffs.

[1] Die unvollkommene Passivität bezüglich des Sauerstoffes kann sich mitunter wohl auch am anodischen Tiegel bei Messung der kathodischen Werte störend bemerkbar machen.

Der Nachweis der einzelnen Zersetzungswerte, welchen je eine bestimmte Ionengattung zukommt, gestattet, einen Schlufs auf die Dissoziation des Natriumhydroxyds im geschmolzenen Zustande zu ziehen. Es haben sich im ganzen 2 kathodische und 2 anodische Zersetzungswerte ergeben, entsprechend der Entladung von $Na^{\cdot}$-, $H^{\cdot}$-, OH'- und O''-Ionen. Dieser Befund könnte nun darauf deuten, dafs entweder das geschmolzene Ätznatron in zweierlei Weise dissoziiert ist, nämlich $Na^{\cdot} \mid OH'$ und $Na^{\cdot} \mid H^{\cdot} \mid O''$, oder dafs das in der Schmelze vorhandene Wasser dissoziiert ist und die $H^{\cdot}$- und O''- neben OH'-Ionen liefert, wobei das Natriumhydroxyd als Lösungsmittel fungiert. Diese letztere Deutung wird gestützt durch folgende Wahrnehmung. Bei der Bestimmung der kathodischen Zersetzungswerte habe ich unter anderen zu einer Serie von 6 Beobachtungen eine und dieselbe Schmelze benutzt. Es zeigte sich in den aufgenommenen Kurven, dafs diejenigen der späteren Beobachtungen den Wasserstoffknick, der anfangs deutlich hervortrat, weniger scharf, bezw. gar nicht ergaben. Dies besagt, dafs durch die während der Dauer der Versuche fortgesetzte Erwärmung der Schmelze eine allmähliche Entwässerung derselben stattfindet, und dafs in einer wasserärmeren Schmelze der Wasserstoffknick infolge der geringen Konzentration der Wasserstoffionen, herrührend aus dem dissoziierten Wasser, undeutlicher zu Tage tritt.

Des weiteren habe ich reines, frisch geschmolzenes Ätznatron bei 660° in dem cylindrischen Eisentiegel erhitzt, hernach auf die übliche Versuchstemperatur abkühlen lassen und nun die Bestimmungen zur Ermittelung der kathodischen und anodischen Zersetzungswerte ausgeführt.

Beobachtung 10 b.

Die Versuchselektrode war Kathode, eine 0.4 mm starke Nadel, die 12 mm eintauchte. Anode: Eisencylinder. Empfindlichkeit des Galvanometers: 0.0112 Volt, bezw. $1.62 \cdot 10^{-8}$ Ampère pro Ausschlag von einem Skalenteil.

Tabelle XVI.

T ° *C*	E.M.K.	*J*	*T* ° *C*	E.M.K.	*J*
393	0.278	0.0000	394	0.794	0.0029
394	0.372	0.0005	394	0.927	0.0037
394	0.475	0.0008	394	1.045	0.0049
394	0.664	0.0031	394	1.180	0.0044

Tabelle XVI (Fortsetzung).

$T\,^{\circ}C$	E.M.K.	J	$T\,^{\circ}C$	E.M.K.	J
395	1.246	0.0055	394	2.006	0.026
395	1.362	0.0060	391	2.089	0.044
394	1.470	0.0070	395	2.174	0.069
394	1.596	0.0081	397	2.260	0.127
393	1.657	0.0097	396	2.333	0.214
391	1.802	0.0180	396	2.451	0.304
390	1.904	0.017	396		

Beobachtung 11 b.

Anode war Versuchselektrode und tauchte etwa 8 mm ein. Kathode: Eisencylinder. Die übrige Anordnung wie in dem vorigen Versuche.

Tabelle XVII.

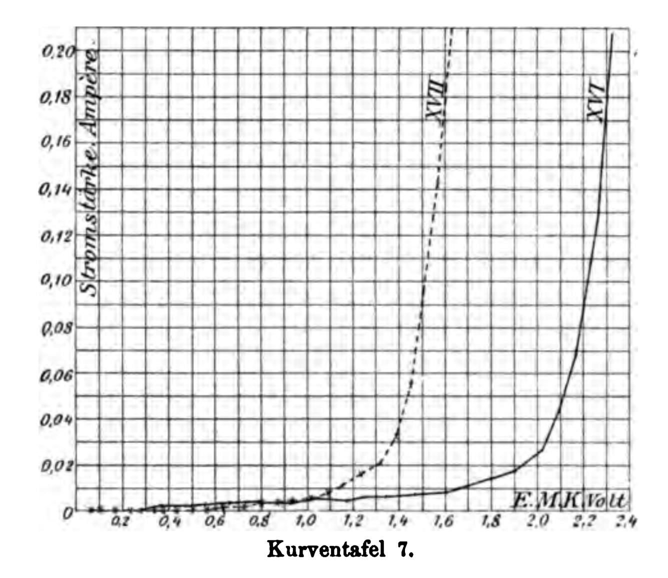
$T\,^{\circ}C$	E.M.K.	J	$T\,^{\circ}C$	E.M.K.	J
396	0.058	0	396	0.799	0.0021
394	0.102	0	394	0.869	0.0035
394	0.155	0	392	0.938	0.0045
393	0.216	0	394	1.014	0.0058
398	0.274	0	396	1.094	0.0077
395	0.325	0	396	1.145	0.0110
397	0.378	0	397	1.236	0.0170
396	0.431	0.0002	398	1.317	0.0205
397	0.495	0.0002	397	1.389	0.032
397	0.558	0.0002	399	1.448	0.055
395	0.641	0.0005	398	1.561	0.142
396	0.723	0.0010	398	1.638	0.218

Die in Kurventafel 7 abgebildeten Kurven ergeben je einen Zersetzungswert, die kathodische bei 2.0 Volt bei 394°, die anodische bei 1.30 Volt bei 396° entsprechend dem Entladungspotential der $Na^{\cdot}$- bezw. der OH'-Ionen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs entwässertes geschmolzenes Natriumhydroxyd nur 2 Zersetzungswerte besitzt und demgemäfs in die Ionen $Na^{\cdot}$ und OH' dissoziiert ist.

Schliefslich möge noch erwähnt werden, dafs ich mehrfache

Versuche zur Bestimmung der Leitfähigkeit des geschmolzenen Natriumhydroxyds bei verschiedenen Temperaturen, sowie nach dem



Kurventafel 7.

Vorschlage von Herrn Prof. Lorenz Versuche zur Herstellung und Messung der Ketten:

Natrium | Natriumhydroxyd | Sauerstoff
geschmolzen

Natrium | Natriumhydroxyd | Wasserstoff
geschmolzen

Wasserstoff | Natriumhydroxyd | Sauerstoff
geschmolzen

angestellt habe. Diese Untersuchungen verliefen jedoch resultatlos. Die Leitfähigkeitsbestimmungen nach der Kohlrausch'schen Wechselstrommethode liefsen sich deshalb nicht ausführen, weil es nicht gelang, ein halbwegs brauchbares Tonminimum zu erzielen. Elektroden verschiedener Gestalt aus Eisen, Nickel, Kupfer, Silber, Platin ergaben selbst bei Anwendung parallel zum Troge geschalteter Kapazitäten durchaus ungenügende (flache) Minima. Die Versuche zum Aufbau obgenannter Ketten scheiterten an der Herstellung brauchbarer Gaselektroden.

Zweiter Teil.

Bleichlorid.

In seiner Arbeit „Über die Zersetzungsspannung fester und geschmolzener Elektrolyte“[1] fand C. C. GARRARD, daſs geschmolzene zweiwertige neutrale Salze, wie z. B. die Haloidverbindungen des Bleies, Cadmiums, Zinks u. s. w. 2 Zersetzungspunkte zeigen, von denen der erste niedere weniger ausgeprägt ist als der höhere. Aus der experimentell ermittelten Zersetzungsspannung und deren Temperaturkoëffizienten berechnete er unter Anwendung der GIBBS-v. HELMHOLTZ'schen Formel die Wärmetönung der Bildung der Substanz aus ihren Bestandteilen. Übereinstimmung mit den thermodynamischen Daten ergab sich indes nur für den ersten niederen Zersetzungspunkt. In Analogie mit den Verhältnissen der Wasserzersetzung, wobei nach den Untersuchungen von SMALE,[2] GLASER,[3] BOSE[4] 2 Reaktionen in Betracht kommen [$H_2O = HO' + H^{\cdot}$ zweiter höherer deutlicher Punkt, und $HO' = O'' + H^{\cdot}$ erster niederer undeutlicher Punkt] hat GARRARD die Existenz der beiden Zersetzungspunkte dahin gedeutet, daſs auch die Zersetzung zweiwertiger geschmolzener neutraler Salze in 2 Phasen vor sich gehe nach dem Schema:

1. $MR_2 = MR^{\cdot} + R'$ zweiter höherer deutlicher Punkt,
2. $MR^{\cdot} = M^{\cdot\cdot} + R'$ erster niederer undeutlicher Punkt.

Den ersten niederen Punkt, der den thermodynamischen Forderungen Genüge leistet, sieht GARRARD als den reversiblen an, während er die Irreversibilität des zweiten höheren Punktes (Gleichung 1) dadurch erklärt, daſs eine kathodische Zersetzung nach Gleichung 1 notwendigerweise eine weitere kathodische Zersetzung nach der Gleichung

$$2MR^{\cdot} = MR_2 + M$$

zur Folge haben müsse, da die Monohaloidsalze unbeständig sind, welche Reaktion einen Verlust an freier Energie bedingt.

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899), 214.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 14 (1894), 577.
[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 4 (1898), 355; Diss. Göttingen.
[4] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 5 (1898), 153; Diss. Göttingen.

Diese Beobachtungen und die daran geknüpften Betrachtungen stehen im Widerspruch mit den Resultaten CZEPINSKI's,[1] welcher am geschmolzenen Bleichlorid aufser der Polarisationsbestimmung noch die Messung der Kette

$$\underset{\text{flüssig}}{C \mid Pb} \mid \underset{\text{flüssig}}{PbCl_2} \mid \underset{\text{Gas}}{Cl} \mid C$$

ausführte und hierbei Werte erhielt, die Übereinstimmung zeigen. Beispielsweise ergab die Messung der Polarisation bei 634° 1.1504 Volt,[2] die elektromotorische Kraft der Kette betrug bei dieser Temperatur 1.1518 Volt; O. H. WEBER[3] findet den Wert 1.2074 Volt, GARRARD nach der Zersetzungsmethode 1.254 Volt bei derselben Temperatur. Nach GARRARD ist dieser Punkt der irreversible, während er nach dem Ergebnis der Untersuchungen CZEPINSKI's gerade als der reversible Polarisationspunkt angesehen werden mufs.

In der Absicht, den Widerspruch, zu dem die Vergleichung der obigen Resultate führt, zu beseitigen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. LORENZ versucht, die Polarisationswerte des geschmolzenen Bleichlorids nochmals zu ermitteln und zwar

I. nach der Zersetzungsmethode,

II. nach der Polarisationsmethode (Polarisationsentladung).

I. Zersetzungsspannungsmethode.

1. Versuchsmaterial.

Das für alle folgenden Messungen der Zersetzungsspannung wie auch der Polarisationsentladung verwendete Bleichlorid war ein von MERCK in Darmstadt bezogenes als „purissimum" bezeichnetes Präparat. Dieses habe ich für meine ersten Versuche aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert; später erliefs ich mir jedoch diese Behandlung, da sich bezüglich des elektrochemischen Verhaltens des nicht umkrystallisierten und des umkrystallisierten Präparates absolut kein Unterschied ergab.

2. Zersetzungszelle und Elektroden.

Entsprechend unserem Prinzipe, nicht blofs Zersetzungskurven aufzunehmen, sondern auch den Einflufs der Versuchsanordnung und

[1] *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 247.

[2] Die Werte von CZEPINSKI und WEBER sind behufs Vergleichung auf die Versuchstemperatur GARRARD's (640°) reduziert.

[3] Diss. Zürich, S. 23; *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 305.

damit zugleich der Erscheinungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze, wie sie im hiesigen Laboratorium beobachtet und wiederholt beschrieben worden sind, auf die Form der Kurven zu studieren, wurde die Zersetzungsspannung bestimmt

A) im Cylinderrohre[1] mit möglichst geringer Trennung der Anode und Kathode (Versuchsanordnung nach GARRARD);

B) im Winkelrohr ohne Einkapselung der Elektroden (Anordnung nach CZEPINSKI);[2]

C) im Winkelrohr mit verschiedenem Grade der Einkapselung der Elektroden (einschliefslich der Versuchsanordnung von HELFENSTEIN.[3]

Der angewandte cylindrische Trog besafs einen inneren Durchmesser von 1.2 cm bei einer Länge von 20 cm.

An Stelle der von CZEPINSKI beschriebenen, unter einem spitzen Winkel gebogenen Röhren benutzte ich solche mit einem rechten Winkel; der innere Durchmesser betrug etwa 1.5 cm, die Länge eines Schenkels 18 cm.

Zu den Versuchen mit eingekapselten Elektroden wurde die Anordnung nach HELFENSTEIN gewählt; dieselbe ist in der genannten Abhandlung ausführlich mitgeteilt, weshalb ich auf eine Beschreibung verzichte. Ich bemerke nur, dafs ich bezüglich der Dimensionen der Rohre einige Änderungen vornehmen mufste.

Die genannten Glasrohre waren aus schwer schmelzbarem Glase aus Jena.

Als Elektroden dienten runde Kohlenstäbe von 1.5, 2 und 3 mm Durchmesser für die Untersuchungen im Cylinderrohre, von 3, 4 und 6 mm Durchmesser für diejenigen im Winkelrohre. Die leitende Verbindung geschah bei den dünnen Elektroden mittels Stanniol und feinen, mehrfach um dieselben gewickelten Kupferdrahtes, bei den dickeren durch Klemmschrauben, welche, um ein Verschieben der Elektroden während eines Versuches zu vermeiden, mittels Klammer und Stativ gehalten wurden; zur Fixierung der dünnen Elektroden, welche infolge ihrer aufserordentlichen Zerbrechlichkeit ein Einspannen in Klemmschrauben nicht vertragen, wurden dieselben durch einen Pfropfen hindurchgesteckt, der nur so weit

---

[1] Ein solches diente R. LORENZ zur Bestimmung der Zersetzungsspannung von geschmolzenem Zinkchlorid. Siehe *Z. anorg. Chem.* 12 (1896), 272; *Jahrb. f. Elektrochem.* 3 (1897), 40.

[2] *Z. anorg. Chem.* 19, 217. 221.

[3] Inaug.-Diss. Zürich, S. 57; *Z. anorg. Chem.* 23, 305. Vergl. auch LORENZ, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900), 283.

ausgebohrt war, daſs die Kohlen in jeder der ihnen gegebenen Lage verblieben. Ein Verschieben des Pfropfens verhinderte der Rand des Glasrohres.

Die Elektroden wurden nach jedem Versuche erneuert. Es zeigt sich nämlich, daſs bereits einmal gebrauchte Elektroden beim Eintauchen in den Elektrolyten das Auftreten von elektromotorischen Kräften verursachen, welche mitunter mehrere Zehntel Volt betragen können. Dies erklärt sich dadurch, daſs die einmal polarisierten Kohlenstäbe sich äuſserst langsam vollständig depolarisieren,[1] die Kathoden überdies natürlicherweise viel langsamer als die Anoden. Man kann sich hiervon durch einige Versuche leicht überzeugen. Bringt man in die Chlorbeischmelze als Kathoden bereits gebrauchte Kohlenstäbe und verbindet man dieselben mit einem Spannungsmesser, so konstatiert man fast[2] keine Potentialdifferenz. Dasselbe gilt von zwei als Anoden gebrauchten Kohlenstäben. Wendet man hingegen Elektroden, von denen die eine als Kathode, die andere als Anode diente, oder eine gebrauchte und eine neue Elektrode an, so wird man in der Regel beträchtliche Spannungen wahrnehmen können. Die Kohlenstäbe wurden vor jedem Versuche gut ausgeglüht. Das Reinigen der Elektroden durch anhaltendes Kochen mit Säure habe ich bald aufgegeben; es hat den Anschein, als ob die Kohlenstäbe durch diese Behandlung brüchig würden.

3. Heizvorrichtung. Temperaturmessung.

Um das Verhalten des geschmolzenen Chlorbleis in den verschieden Trögen während der Elektrolyse nach Wunsch beobachten zu können, sah ich von einem Metallbade[3] ab und erwärmte die Schmelzrohre sämtlich über freier Flamme, wobei zwecks besseren Konstanthaltens der Temperatur dieselben mit einem passend geformten, innen mit Asbest gefütterten Eisenmantel umgeben wurden, der auf Füſsen ruhte und dergestalt eine Art Ofen bildete. Die umstehende Figur ergiebt die Vorrichtung für die Cylindertröge. Auf dem oberen Rand des Ofens lag der aus Asbestpappe be-

---

[1] Vergl. Kapitel über Polarisationsentladung, S. 446; Gockel, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 536.

[2] Kleine nach Millivolt zählende Spannungen sind zwischen zwei in die Chlorbleischmelze tauchenden Kohlen meist vorhanden; sie sind thermotropischer Natur.

[3] Metallbäder sind nach den Erfahrungen des Züricher Laboratoriums für höhere Temperatur durchaus nicht so vorteilhaft als allgemein angenommen wird.

stehende Deckel d_1 auf, welcher in der Mitte eine dem Durchmesser des Glasrohres entsprechende Öffnung, längs des Randes eine Anzahl Ausschnitte zum Entweichen der Verbrennungsgase besaſs. Zum Schutze der Verbindungsstellen der Elektroden mit den Zuleitungsdrähten vor zu starker Erwärmung diente eine zweite Scheibe d_2 aus Asbestpappe. Durch Lüftung des Deckels d_1, nötigenfalls auch geringe Hebung des Troges, konnte man mittels einer unter denselben gehaltenen leuchtenden Flamme, welche Operation wenige Sekunden in Anspruch nahm, eventuelle Veränderungen der Schmelzmasse verfolgen.

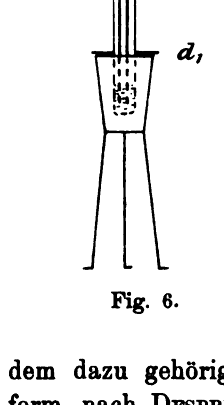
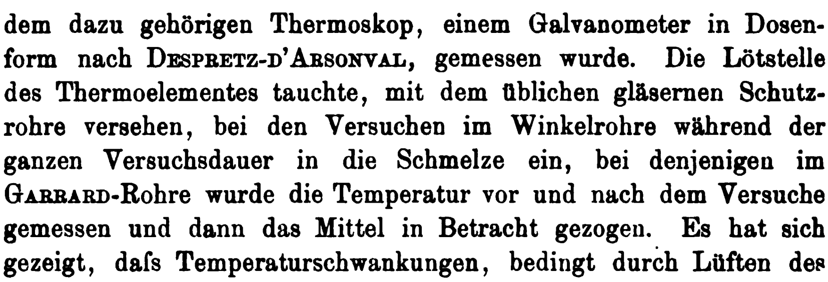


Fig. 6.

Bezüglich der Anordnung zur Heizung der Winkelrohre verweise ich auf die Abhandlung von HELFENSTEIN.

Mit Hilfe dieser Anordnungen konnte die Temperatur im Cylindertroge innerhalb 8°, im Winkelrohre bis auf 5° konstant gehalten werden, was meinen Zwecken genügte,[1] zumal es nicht in meiner Absicht gelegen war, Temperaturkoëffizienten zu ermitteln.[2]

Die Temperaturmessung besorgte das im ersten Abschnitte erwähnte Thermoelement, dessen elektromotorische Kraft diesmal mit



dem dazu gehörigen Thermoskop, einem Galvanometer in Dosenform nach DESPRETZ-D'ARSONVAL, gemessen wurde. Die Lötstelle des Thermoelementes tauchte, mit dem üblichen gläsernen Schutzrohre versehen, bei den Versuchen im Winkelrohre während der ganzen Versuchsdauer in die Schmelze ein, bei denjenigen im GARRARD-Rohre wurde die Temperatur vor und nach dem Versuche gemessen und dann das Mittel in Betracht gezogen. Es hat sich gezeigt, daſs Temperaturschwankungen, bedingt durch Lüften des

[1] Unter Berücksichtigung des von O. H. WEBER (l. c.) gefundenen Mittelwertes des Temperaturkoëffizienten der Polarisation von geschmolzenem Bleichlorid, welcher sich innerhalb des Temperaturintervalles von 506—890° zu 0.000584 ergab, bringt eine Temperaturschwankung von 8° einen Fehler von ±0.0047 Volt in der Bestimmung des Zersetzungswertes mit sich. Da jedoch die übrigen Beobachtungsfehler, bedingt vor allem durch das Schwanken der Stromstärke, zweifelsohne viel gröſser sind, so wird jene Fehlerquelle unwesentlich.

[2] Siehe S. 435.

Ofendeckels oder Herausheben des Troges, sich infolge der geringen Substanzmenge beim Wiedereinstellen des Rohres in die normale Lage aufserordentlich rasch ausgleichen, und hierdurch etwa verursachte Fehler sehr gering sind.

4. Schaltung und Gang der Messung.

Die Schaltung, welche bei den mit *A*, *B* und *C* bezeichneten Versuchsserien, sowie bei den im folgenden Kapitel auszuführenden Polarisationsentladungen zur Anwendung kam, zeigt das nachstehende Schema.

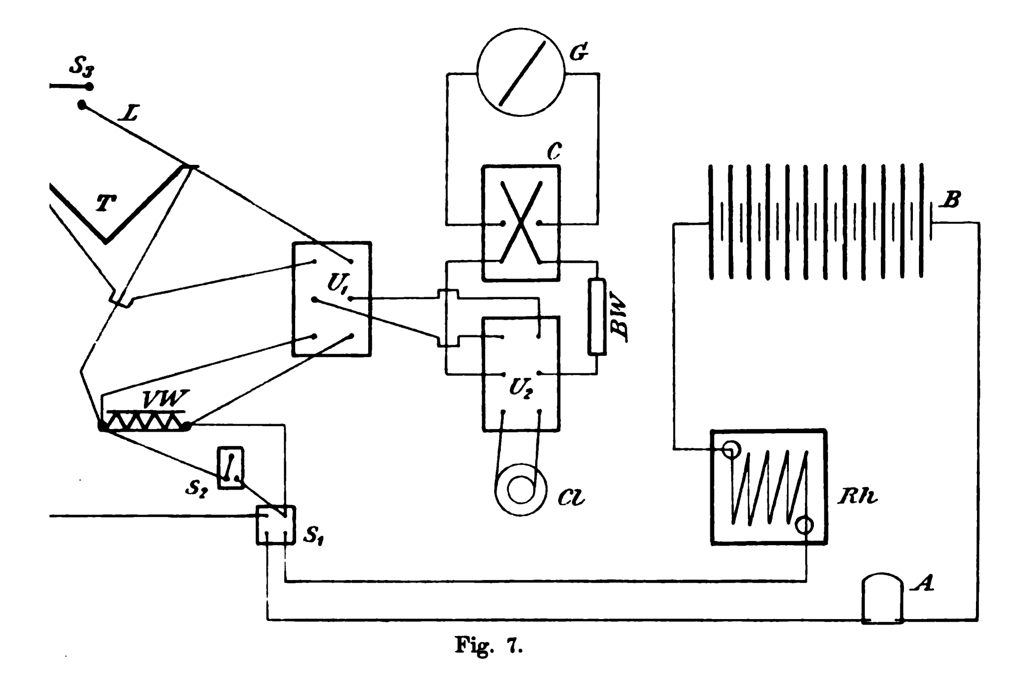


Fig. 7.

Zur Messung der über der Zersetzungszelle herrschenden Spannung und der Intensität des durch dieselbe fliefsenden Stromes diente dasselbe Galvanometer, welches zur Bestimmung der Zersetzungsspannung des geschmolzenen Ätznatrons benutzt wurde, und gilt bezüglich Empfindlichkeit und Belastung des Instrumentes auch hier das Seite 406 Gesagte. Die Anordnung für die Bestimmung der Stromstärke nach dem Vorschlage von Herrn Prof. Lorenz war die folgende. In dem Zersetzungsstromkreise befand sich ein bekannter Widerstand *VW*, in der Regel 100 Ohm, über dem das

Galvanometer, das in Volt geaicht wurde, geschaltet war. Durch Division der abgelesenen Voltzahl durch die Anzahl Ohm des Vorschaltwiderstandes ergab sich die Intensität in Ampère. Den elektrolysierenden Strom lieferte eine Akkumulatorenbatterie *B* von 12 hintereinander geschalteten Elementen, welcher 4, 8, 12 und 24 Volt entnommen werden konnten. Eine allmählich ansteigende Spannung wurde durch passende Ausschaltung der Vorschaltwiderstände *Rh* erzielt. Es bedeuten ferner in der Figur die Buchstaben: S_1 Stromschlüssel zur gleichzeitigen Ein- und Ausschaltung beider Batteriepole, S_2 Stromschlüssel, der bei Bestimmungen der Zersetzungsspannung geöffnet, bei denjenigen der Polarisationsentladung dagegen geschlossen wurde, *T* elektrolytischer Trog, U_1 Umschalter, der die Schaltung des Galvanometers *G* über die Zelle, bezw. über den Vorschaltwiderstand *VW* besorgte, U_2 Umschalter, der zur Verbindung des Galvanometers mit der Zelle einerseits, dem Aichungsclark *Cl* andererseits diente, *BW* Ballastwiderstand, *C* Stromwender zur Kommutierung der Galvanometerausschläge, *A* ein rohes Ampèremeter zur ungefähren Messung des polarisierenden Stromes, das bei den Beobachtungen über Polarisationsentladung benutzt wurde, *LL* die zum Widerstandsmessungsapparate führenden Leitungsdrähte mit dem Stromschlüssel S_3 zwecks Ausschaltung des ersteren bei Polarisierung der Zelle.

Die Widerstandsmessung erfolgte nach der Kohlrausch'schen Wechselstrommethode. Bemerkt sei, daſs die Tonminima meist ziemlich flach waren, und dürften die Bestimmungen des Widerstandes mit einem Fehler bis zu $\pm$ 0.2 Ohm behaftet sein.

Der Gang der Messungen ist sonst derselbe gewesen wie bei den gleichen Untersuchungen am Ätznatron; im folgenden seien nunmehr die einzelnen Beobachtungen angeführt.

A) Zersetzung im Cylinderrohre.

Beobachtung 1a.

Temperatur 681°, Widerstand der Zelle 1.8 Ohm, Kohlenelektroden von ca. 2 mm Dicke, Höhe der Schmelze im Rohre ca. 2.5 cm.

(S. Tabelle XVIII, S. 433.)

Erster Knickpunkt undeutlich bei ca. 0.5, zweiter Knickpunkt (korrigiert) bei 1.19 Volt.

Tabelle XVIII.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.046	1	0.820	38
0.136	3	0.910	46
0.243	5	1.028	51
0.337	8	1.132	49
0.418	11	1.205	46
0.450	13	1.275	50
0.542	17	1.310	60
0.612	22	1.385	86
0.684	27	1.493	136
0.750	32		

Beobachtung 2a.

Temperatur 635°, Widerstand der Zelle 2.5 Ohm, Kohlenelektroden 1.5 mm stark, Höhe der Schmelze ca. 1.5 cm.

Tabelle XIX.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.072	0.3	0.820	34
0.152	1	0.919	43
0.247	2	1.025	49
0.333	4	1.130	51
0.481	6	1.246	54
0.520	9	1.321	58
0.610	15	1.404	76
0.709	24	1.543	99

Erster Knickpunkt 0.543 Volt. Zweiter Knickpunkt (korrigiert) 1.162 Volt.

Beobachtung 3a.

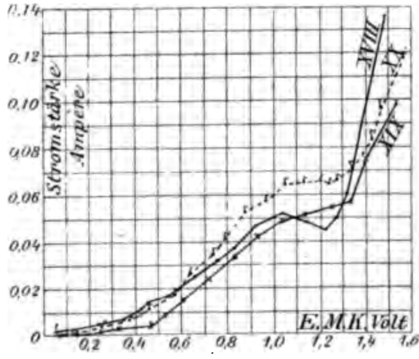
Temperatur 575°, Zellenwiderstand 1.1 Ohm, Kohlenelektroden 3 mm stark, Höhe der Schmelze ca. 2.5 cm.

(Siehe Tabelle XX, S. 434.)

Erster Knickpunkt 0.525 Volt. Zweiter Knickpunkt (korrigiert) 1.256 Volt.

Tabelle XX.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.055	0.2	0.965	58
0.153	2	1.038	64
0.248	5	1.130	65
0.367	8	1.202	66
0.469	11	1.244	65
0.567	18	1.281	66
0.641	26	1.337	70
0.732	34	1.423	85
0.793	41	1.475	98
0.875	52	1.573	118



Kurventafel 8.

Die angeführten Daten sind in der beistehenden Kurventafel graphisch verzeichnet im Maſsstabe 1 cm = 0.2 Volt, bezw. 0.02 Ampère. Die Ermittelung der Knickpunkte geschah nach dem S. 411 angeführten Verfahren, wobei das Korrektionsglied J.W in Betracht gezogen wurde.

Im Einklange mit den Beobachtungen von Herrn Garrard weisen die Zersetzungskurven 2 Knickpunkte auf, von denen der erstere niedrigere schwach ausgeprägt, der zweite höhere hingegen ein ausgezeichneter Punkt ist. Von einer exakten Übereinstimmung läſst sich allerdings nicht gut sprechen, indem meine Beobachtungen bei einer Temperatur von

681° die Werte 0.5 und 1.190 Volt
635° „ „ 0.543 „ 1.162[1] „
575° „ „ 0.525 „ 1.256 „

[1] Anm. Der Wert 1.162 Volt ist zu niedrig, offenbar infolge anodischer Depolarisation.

ergeben, Herr GARRARD dagegen bei

608°	0.85 Volt[1]	—
634°	—	1.254 Volt
669°	0.80 Volt[2]	—
566°	—	1.321 Volt[2]

findet.

Dennoch mufs aus der Ähnlichkeit der Kurvenform geschlossen werden, dafs es sich um dieselben beiden Punkte handelt. Die Abweichungen meiner Beobachtungen von denen H. GARRARD's können durch ganz geringe Unterschiede[3] in der Dimensionierung (Elektrodenabstand, Höhe der Schmelze, Trogweite), welche von aufserordentlichem Einflusse ist, wie sich aus den späteren Versuchen ersehen läfst, bedingt sein.

Wie schon erwähnt, verwertet Herr GARRARD die thermodynamische Berechnung der Reaktionswärme aus den elektrochemischen Daten nach der bekannten Formel von GIBBS-v. HELMHOLTZ. Er findet Übereinstimmung der elektromotorisch gemessenen Wärmetönung mit der aus den thermochemischen Daten berechneten nur für den ersten niederen „Zersetzungspunkt" und zieht dementsprechend den Schlufs, dafs dieser niedere Punkt der reversible ist. Diese Schlufsfolgerung ist jedoch nicht einwandsfrei, da durch die Untersuchungen von LORENZ und WEBER[4] im hiesigen Laboratorium festgestellt worden ist, dafs, wenn ein depolarisierter Polarisationswert vorliegt und dessen Temperaturkoëffizient gemessen wird, letzterer gröfser ist als derjenige des nicht depolarisierten Polarisationswertes, und dafs auch umgekehrt der zu einem Polarisationspunkte gehörige Temperaturkoëffizient umso kleiner wird, je weniger der erstere depolarisiert ist. Auf diese empirisch gefundene, nicht bestreitbare Thatsache gestützt hat LORENZ[5] den Schlufs gezogen, dafs die Formel von GIBBS-v. HELMHOLTZ bei geschmolzenen Salzen nicht geeignet ist, als Kriterium dafür verwendet zu werden, ob irgend ein gemessenes Potential als solches richtig bestimmt ist. Erfahrungsgemäfs gleicht sich, wie man aus zahlreichen in dieser

---

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899), 214.

[2] Diss. Göttingen, S. 22.

[3] Eine absolut präzise Nachahmung seiner Versuche war nach der vorläufigen Mitteilung Herrn GARRARD's nicht möglich.

[4] *Z. anorg. Chem.* 21, 305.

[5] *Z. anorg. Chem.* 23, 97. 98.

Richtung angestellten Rechnungen sehen kann, die Erniedrigung des Potentials und die Erhöhung des Temperaturkoëffizienten immer ungefähr aus, so dafs diese Methode mit Hilfe der ohnehin nicht sehr sicheren Umrechnung der Wärmetönung von 18° auf höhere Temperaturen als eine sehr unempfindliche betrachtet werden mufs.[1] Man kann innerhalb der Schwankungen des Potentials, bis auf 0.5 Volt etwa, mit den zugehörigen Temperaturkoëffizienten, welche dann ebenfalls sehr beträchtlich schwanken, in vielen Fällen nahezu dieselbe Wärmetönung erhalten.

Da nun ferner nach Untersuchungen im hiesigen Laboratorium die Polarisationswerte aufserordentlich von der Versuchsanordnung abhängen, weil diese auf den Grad der Diffusion und Mischung im Elektrolyten von Einflufs ist, so lag der Gedanke nahe, zu untersuchen, ob nicht insbesondere der niedrigere Knickpunkt bei der allmählichen Elektrolyse des Bleichlorids ebenfalls von diesen Bedingungen abhängig sein würde und also etwa wie die Stromausbeute oder die Polarisationen mit dem Grade dieser Einflüsse auf- und abschwanken könnte. Hierzu gesellte sich noch der Umstand, dafs der von Garrard und mir nach der Zersetzungsmethode gefundene zweite Punkt in augenfälliger Weise übereinzustimmen schien mit den von Weber bei völliger Trennung des Anoden- und Kathodenraumes gemessenen Polarisationswerten des Chlorbleis. Es war daher wichtig, die Untersuchungen des Gegenstandes in der Weise fortzuführen, dafs alles Augenmerk darauf gerichtet wurde, welchen Einflufs die Trennung des Anoden- und Kathodenraumes auf die beiden Punkte ausüben würde. Infolgedessen wurde als nächster Schritt die Bestimmung der Zersetzungsspannung im Winkelrohre vorgenommen.

B) Zersetzung im Winkelrohre. (Ohne Einkapselung der Elektroden.)

Beobachtung 1 b.

Temperatur 615° (Temperaturschwankung während des Versuches 611° bis 615°), Widerstand des Troges 5.3 Ohm, Elektroden 6 mm stark.

(Siehe Tabelle XXI, S. 437.)

[1] Vergl. auch Gockel, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 558.

Tabelle XXI.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.043	1	1.066	41
0.118	3	1.161	46
0.174	4	1.245	49
0.281	5	1.364	53
0.385	8	1.487	54
0.464	10	1.532	56
0.522	13	1.605	62
0.576	16	1.694	68
0.643	18	1.768	73
0.705	23	1.850	84
0.790	27	1.921	92
0.886	31	1.966	98
0.982	35		

Erster Knickpunkt undeutlich bei ca. 0.4 Volt; zweiter Knickpunkt bei 1.235 Volt bei 615°. (Korrigierte Spannung.)

Beobachtung 2b.

Temperatur 576° (dieselbe schwankte zwischen 574° und 578°), Widerstand des Troges 6 7 Ohm, Elektroden 4 mm stark.

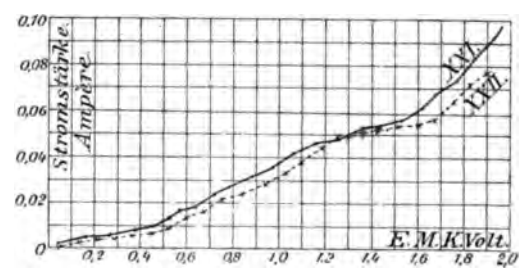
Tabelle XXII.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.054	0.4	1.015	34
0.131	2	1.099	39
0.208	3	1.183	45
0.285	4	1.255	50
0.370	5	1.362	51
0.453	7	1.481	52
0.523	9	1.507	53
0.601	13	1.604	55
0.678	16	1.682	58
0.754	21	1.745	64
0.840	24	1.816	71
0.927	29	1.904	77

Der erste Knickpunkt ergiebt sich bei diesem Versuche ebenfalls undeutlich bei etwa 0.38 Volt, der zweite zu 1.281 Volt bei 576°.

Den Verlauf der Zersetzungskurven zeigt die untenstehende Figur.

Aus diesen Kurven ist ersichtlich, dafs in der That, wie erwartet worden, eine Beeinflussung der Schärfe der Knickpunkte



Kurventafel 9.

durch die Versuchsanordnung stattfindet. In dem einfachen Winkelrohre ist die Trennung zwischen Anoden- und Kathodenraum eine beträchtlichere, was einerseits unmittelbar aus der Form des Troges hervorgeht, andererseits in den Stromausbeuteversuchen von Helfenstein seine Bestätigung findet. Während er im Winkelrohre (ohne Einkapselung der Elektroden) unter gewissen Bedingungen 87.6 % Stromausbeute erhält, beträgt die letztere im Cylinderrohre unter sonst gleichen Bedingungen nur noch 33.8 %.

Die Zersetzungskurven weisen, im Vergleiche mit den unter Benutzung des cylindrischen Troges erhaltenen Kurven, eine beträchtliche Verflachung in der Gegend der charakteristischen Punkte auf. Eine Erklärung für diese Erscheinung findet sich an späterer Stelle.[1]

C) Zersetzung im Kapselapparat.

Bei diesen Versuchen gelangten verschiedene Grade der Einkapselung der Elektroden zur Verwendung, deren Wirksamkeit Helfenstein bereits erwiesen hat. Es hat sich bei seinen Untersuchungen das wohl zu erwartende Resultat ergeben, dafs die Einkapselung der Kathode eine höhere Stromausbeute liefert als die Einkapselung der Anode, und dafs die dem Faraday'schen Gesetze

[1] Siehe S. 456.

nahezu entsprechende Menge Blei abgeschieden wird, wenn beide Elektroden Einkapselung erfahren.

Während der folgenden Versuche stellte es sich heraus, dafs für die Bestimmungen der Zersetzungsspannung die Einkapselung beider Elektroden nach Helfenstein einen experimentellen Nachteil mit sich bringt, indem nämlich infolge des kleinen Zwischenraumes zwischen dem anodischen Kohlenstift und dem denselben umhüllenden Glasrohre während der Elektrolyse die aufsteigenden Chlorgasblasen, insbesondere bei den höheren Spannungen, Widerstandsänderungen (Übergangswiderstände) verursachen, welche mitunter so grofse Schwankungen der Stromintensität zur Folge haben, dafs eine mafsgebende Beobachtung unmöglich wird. Daher habe ich meist auf die Anwendung des die Elektrode umgebenden Innenrohres verzichtet und die Elektrode mit dem einfachen Kapselrohre umgeben. Gewifs sind bei einer solchen unvollkommenen Einkapselung der Elektroden immerhin noch einige Stromausbeuteverluste vorhanden, doch dürften dieselben nicht sehr beträchtlich, vielleicht sogar in Anbetracht der kleinen Stromstärken noch geringer sein als die Zahlen Helfenstein's angeben; zu bemerken ist, dafs diese Vermutung durch nichts bewiesen ist. Viele Beobachtungen bei höheren Stromdichten zeigen das Gegenteil.

Im folgenden führe ich nunmehr die hierher gehörigen Versuche an.

Beobachtung 1c.

Kathode in Kapsel (ohne Innenrohr), Widerstand des Troges 7.8 Ohm, Dicke der Elektroden 4 mm, Temperatur 610° (Temperatur-Schwankung 609—615°).

Tabelle XXIII.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.052	0.4	1.173	42
0.148	3	1.302	47
0.233	5	1.414	52
0.341	8	1.530	57
0.445	10	1.573	57
0.557	11	1.644	57
0.630	12	1.703	61
0.728	17	1.785	70
0.842	24	1.874	82
0.932	29	1.955	101
1.066	37		

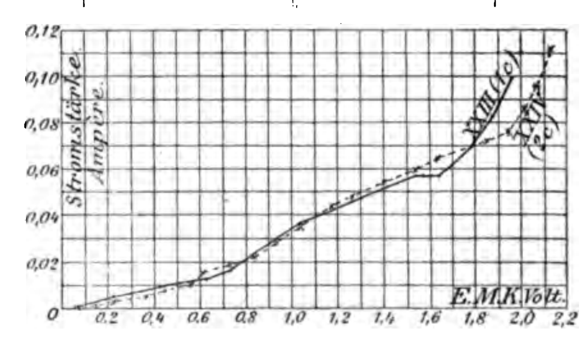
Erster Punkt: 0.54 Volt, zweiter Punkt: 1.195 Volt. (Korr.)

Beobachtung 2c.

Anode in Kapsel (ohne Innenrohr), Widerstand des Troges 9.5 Ohm, Elektroden 4 mm stark, Temperatur 638° (Schwankung 635°—639°).

Tabelle XXIV.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.070	0.3	1.183	43
0.155	2	1.262	48
0.255	5	1.395	54
0.360	7	1.525	60
0.450	9	1.628	65
0.525	11	1.860	72
0.615	15	1.944	77
0.730	19	2.012	86
0.840	23	2.074	96
0.935	29	2.123	112
1.040	35		

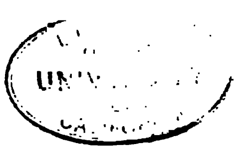


Kurventafel 10.

Erster Knickpunkt undeutlich ca. 0.42 Volt. Zweiter Knickpunkt undeutlich 1.23 Volt bei 638°.

Die beiden Beobachtungen veranschaulicht Kurventafel 10. Während die Kurve 1c den ersten niederen Punkt bei 0.52 Volt ($E = 0.630$ Volt)[1] verhältnismäfsig noch deutlich ergiebt, ist ein solcher aus Kurve 2c kaum mehr zu erkennen. Diese Versuche deuten bereits auf eine Abhängigkeit des niederen Knickpunktes von Depolarisationserscheinungen.

[1] E bedeutet unkorrigierte Spannung.



Beobachtung 3c.

Beide Elektroden in einfacher Kapsel; Widerstand des Troges 13.6 Ohm, Elektroden 6 mm stark, Temperatur 694° (Schwankung 689°—696°).

Tabelle XXV.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.062	0.1	1.336	32
0.170	0.4	1.440	37
0.276	3	1.540	42
0.365	5	1.654	46
0.455	8	1.762	51
0.548	11	1.837	55
0.635	13	1.958	61
0.730	15	2.053	66
0.833	18	2.128	76
0.925	20	2.212	86
1.030	23	2.294	100
1.125	26	2.355	112
1.235	29		

Zersetzungsspannung $\varepsilon = 1.15$ Volt ($E = 2.08$ Volt).

Beobachtung 4c.

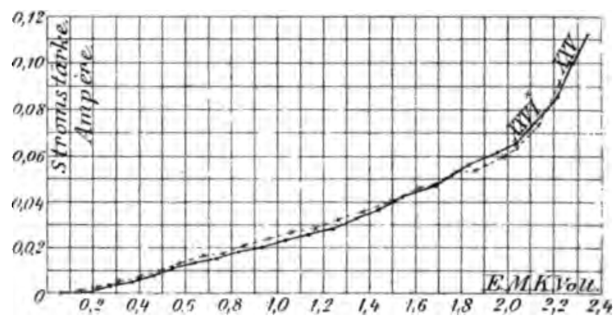
Beide Elektroden in einfacher Kapsel; Widerstand des Troges 13.3 Ohm, Elektroden 6 mm stark, Temperatur 688° (schwankte zwischen 685° und 690°).

Tabelle XXVI.

E.M.K. Volt	J Milliampère	E.M.K. Volt	J Milliampère
0.059	0.3	1.165	29
0.148	1	1.273	32
0.223	2	1.382	35
0.314	5	1.504	40
0.396	7	1.608	46
0.489	10	1.685	48
0.578	13	1.873	54
0.685	16	1.976	60
0.773	17	2.050	65
0.860	21	2.122	74
0.960	24	2.234	92
1.055	27		

$\varepsilon = 1.172$ ($E = 2.050$).

Aus den angeführten in Kurventafel 11 verzeichneten Daten ergiebt sich blofs ein Zersetzungspunkt und zwar der höhere. Dieses Ergebnis führt zu dem Schlusse, dafs das Auftreten des niederen Knickpunktes thatsächlich mit einer Depolarisationserscheinung eng verknüpft ist.



Kurventafel 11.

Es mögen noch zwei Beobachtungen angeführt sein, welche unter Anwendung vollständig eingekapselter Elektroden ausgeführt wurden.

Beobachtung 5c.

Beide Elektroden (Kathode 6 mm, Anode 3 mm stark) vollständig eingekapselt.

In den folgenden Tabellen bedeutet: E Spannung, J Stromstärke, ε elektromotorische Gegenkraft, W Widerstand der Zelle, T Temperatur.

Tabelle XXVII.

E Volt	J M.a.	$J\,W$	ε Volt	$W\,\Omega$	$T\,°C$
0.056	1	0.025	0.031		
0.132	2	0.050	0.082		
0.214	2	0.050	0.164	24.8	615
0.288	2	0.050	0.238		
0.371	3	0.074	0.297		
0.444	4	0.100	0.344		
0.569	6	0.150	0.419		
0.653	7	0.175	0.478	25.0	612
0.762	9	0.225	0.537		
0.851	10	0.250	0.601		
0.927	12	0.301	0.626		

Tabelle XXVII (Fortsetzung).

E Volt	J M. a.	$J\,W$	e Volt	$W\,\Omega$	$T\,^{\circ}\,C$
1.054	13	0.326	0.728		
1.178	14	0.351	0.827	25.1	613
1.281	15	0.377	0.904		
1.375	17	0.427	0.948		
1 480	20	0.494	0.986		
1.603	22	0.543	1.060		
1.685	24	0.593	1.092	24.7	616
1.776	25	0.618	1.158		
1.864	26	0.642	1.222		
1.922	29	0.690	1.232		
1.963	31	0.738	1.225		
2.048	36	0.857	1.191	23.8	618
2.174	40	0.952	1.222		
2.302	46	1.095	1.207		
2.351	47	1.128	1.223	24.0	618
2.436	50	1.200	1.236		
2.543	55	1.309	1.234	23.8	618
2.630	57	1.379	1.251	24.2	616
2.728	61	1.470	1.258	24.1	616
2.811	64	1.542	1.269		
2.884	67	1.628	1.256		
2.985	72	1.750	1.235	24.3	616

Beobachtung 6c.

Anordnung wie in 5c.

Tabelle XXVIII.

E Volt	J M. a.	$J\,W$	e Volt	$W\,\Omega$	$T\,^{\circ}\,C$
0.076	0.2	0.007	0.069		
0.182	0.7	0.026	0.156		
0.258	1	0.044	0.214	36.8	602
0.361	2	0.074	0.287		
0.443	3	0.110	0.333		
0.525	4	0.146	0.379		
0.614	5	0.183	0.431		
0.702	6	0.220	0.482	36.6	605
0.805	7	0.256	0.549		
0.923	9	0.329	0.594		
1.040	10	0.360	0.680		

Tabelle XXVIII (Fortsetzung).

E_{Volt}	$J_{M.a.}$	JW	ε_{Volt}	$W\,\Omega$	$T\,{}^{\circ}C$
1.161	11	0.396	0.765		
1.298	12	0.432	0.866	36.0	605
1.413	13	0.468	0.945		
1.533	16	0.576	0.957		
1.652	18	0.653	0.999		
1.764	20	0.726	1.038		
1.905	23	0.835	1.070	36.3	603
2.009	24	0.871	1.138		
2.103	24	0.871	1.232		
2.181	26	0.941	1.240		
2.283	29	1.050	1.233		
2.374	32	1.158	1.216	36.2	605
2.482	35	1.267	1.215		
2.553	37	1.339	1.214		
2.640	39	1.408	1.232		
2.732	42	1.516	1.216		
2.857	45	1.625	1.232		
2.976	48	1.733	1.243	36.1	608
3.100	51	1.841	1.259		
3.238	55	1.986	1.252		

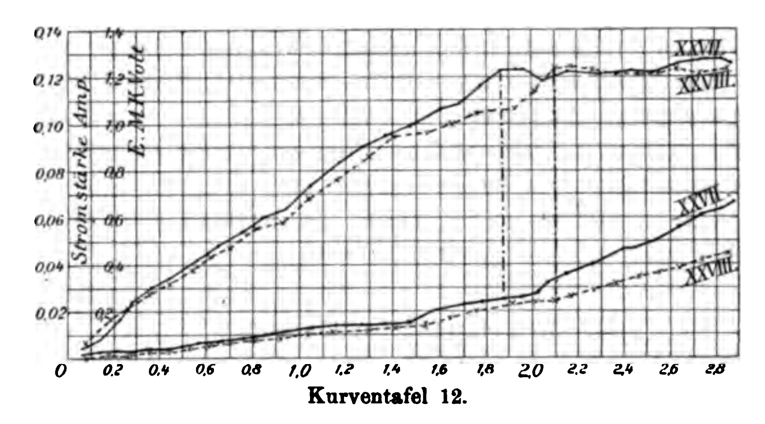
Die Bestimmung der Zersetzungsspannung mit völlig eingekapselten Elektroden erweist sich aus dem Seite 59 angeführten Grunde als schwierig. Infolge Schwankens der Stromstärke sind die erhaltenen Kurven nicht, wie erwartet worden (da eine Depolarisation unter der benutzten Versuchsanordnung so gut wie ausgeschlossen ist), bis zum Zersetzungspunkte absolut gerade Linien, sondern ergeben manche Unregelmäfsigkeit und lassen den Zersetzungspunkt nur undeutlich erkennen. Man kann denselben jedoch auf die Weise ermitteln, dafs man für jeden Wert von E nach der Ohm'schen Formel:

$$E - \varepsilon = JW$$

ε, d. i. die elektromotorische Gegenkraft berechnet; von einem gewissen Werte an bleibt ε, welche anfangs mit steigender Elektrolysierspannung sehr rasch anwächst, nahezu konstant. Dieser Wert kann als der gesuchte Zersetzungswert angenommen werden. In Kurventafel 12 ist dies zum Ausdruck gebracht. Aus Beobachtung 5c ergiebt sich ε zu 1.222 Volt bei 616°, aus Beobachtung 6c zu 1.232 Volt bei 603° als der in Frage stehende Zersetzungspunkt.

Diese letzteren Versuche dürften deshalb einiges Interesse haben, da sie die viel umstrittene Frage um die Existenz eines Polarisationsmaximums streifen. Nach dem Ergebnis der wenigen diesbezüglich von mir angestellten Versuche müfste die Frage, das geschmolzene Chlorblei betreffend, bejahend beantwortet werden, doch enthalte ich mich jeglicher Behauptung.

Ich möchte auch die sogenannten Übersättigungserscheinungen, von welchen Herr Garrard spricht, nicht unerwähnt lassen, da sich



Kurventafel 12.

dieselben unter Umständen, besonders in dem Falle der vollständigen Einkapselung der Elektroden, ebenso störend bemerkbar machen können, wie die Depolarisation in einem Troge mit nicht getrennten Elektrodenräumen. Ich habe des öfteren bei Versuchen mit Elektroden, welche nach Helfenstein's Anordnung eingekapselt waren, solche Übersättigungserscheinungen beobachtet, ja dieselben sogar künstlich (durch passend enge Kapselrohre der Anode) herbeiführen können; Zersetzungspunkte von 1.4 Volt waren dann in solchen Fällen keine Seltenheit.

Hat sich meine Vermutung hinsichtlich des ersten niederen Punktes, nämlich Zurücktreten desselben bei der Elektrolyse im Winkelrohre, bestätigt, so überraschte doch die Thatsache, dafs auch der zweite höhere Punkt im Mafse der Trennung von Anoden- und Kathodenraum immer undeutlicher wird.[1] Diesbezüglich war erwartet worden, dafs im Gegenteil dieser Punkt im Winkelrohre mit besonderer Schärfe auftreten müsse, da ein solcher Trog einen

[1] Dies ist im allgemeinen auch dann beobachtet worden, wenn die Empfindlichkeit des als Ampèremeter verwendeten Instrumentes erhöht wurde.

gröfseren Widerstand besitzt, welcher es ermöglicht, mit kleineren Strömen zu arbeiten, was nach BOSE, wenn man die Bedingungen für die Zersetzungsspannung wässeriger Lösungen von Elektrolyten auf die geschmolzenen Salze übertragen dürfte, bei Ermittelung der Zersetzungswerte zu bevorzugen ist. Bevor ich diese scheinbar widersprechenden Resultate diskutiere, mögen zuvörderst die Beobachtungen über die Polarisationsentladung angeführt werden, welche mir geeignet erschienen, einen Aufschlufs über den in Frage stehenden Gegenstand zu gewähren.

Die aufserordentliche Verflachung der Zersetzungskurven in der Nähe des Zersetzungspunktes veranlafste Herrn Prof. LORENZ[1] zu der Bemerkung, dafs „bei Trennung des Anoden- und Kathodenraumes es uns niemals gelungen ist, ‚Zersetzungskurven‘ bei geschmolzenen Salzen beobachten zu können“.

Diese Bemerkung ist nur für den sog. „ersten Punkt“ zutreffend, hingegen nicht für den „zweiten Punkt“.

II. Polarisationsentladungen.

Beobachtungsmethode.

Als Polarisationszelle diente das im vorigen Kapitel erwähnte Winkelrohr. Um den Einflufs der Trennung des Anoden- und Kathodenraumes auch auf die Polarisationsentladung kennen zu lernen, wurden zwei Versuchsserien gewählt, von denen die eine unter Anwendung nicht eingekapselter Elektroden, die andere unter Benutzung des Kapselapparates ausgeführt wurde. Das Cylinderrohr erwies sich für diese Untersuchungen als unbrauchbar; einerseits weisen die Elektroden in einem solchen Troge eine verhältnismäfsig nur geringe Kapazität auf, andererseits findet Depolarisation derselben statt, welche die zeitliche Beobachtung der Entladungen nicht gestattet.

Die Versuchsanordnung war, soweit sie Zelle, Elektroden, Heizvorrichtung und Temperaturmessung betrifft, dieselbe wie bei den Bestimmungen der Zersetzungsspannung; über die Gröfse und die Art der Einkapselung der jeweilen angewandten Elektroden wird bei Anführung der einzelnen Beobachtungen das Nähere angegeben.

Der Beschreibung der Schaltung lege ich das Seite 431 gezeichnete Schema zu Grunde. Sie ist bis auf Schliefsung des Strom-

[1] *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 457.

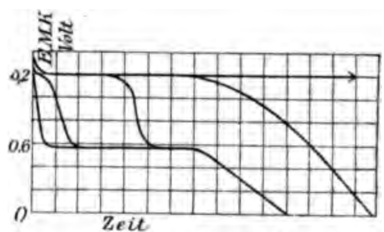
schlüssels S_2 dieselbe. Der polarisierende, der Batterie B entnommene Strom durchflofs sodann den Weg BAS_1TS_2RhB; nach Polarisierung der Zelle wurde Stromschlüssel S_1 geöffnet und gleichzeitig durch U_1 das Galvanometer mit der Zelle verbunden; der Entladungsstromkreis umfafste die Orte $TU_1U_2BWCGCU_2U_1T$. Die elektromotorische Kraft des Entladungsstromes wurde mit Hilfe des Galvanometers G, das vor und nach jedem Versuche mittels des Normalclarks Cl geaicht worden, gemessen, und gilt bezüglich der angewandten Empfindlichkeit das Seite 406 Angeführte.

Der zeitliche Verlauf der Entladung wurde mit Hilfe eines Metronoms, welches Sekunden markierte, verfolgt. In den Fällen, wo die Entladungsdauer eine beträchtlichere war, wurde nach der Uhr beobachtet. Als Anfangspunkt, von dem ab die Zeit gewählt wurde, galt der Moment der Umkehr des Galvanometerspiegels.

A) Beobachtungen unter Anwendung nicht eingekapselter Elektroden.

Polarisiert man ganz reines Bleichlorid mit einer gewissen Stromstärke eine gewisse Zeit, z. B. 0.5—1 Minute, so hat die zugehörige Entladungskurve folgende Form. Das Galvanometer schlägt beim Umschalten zunächst sehr stark aus, wendet sich dann mit steigender Dämpfung zurück, bleibt (oft kaum 2 Sekunden) auf einem Punkte stehen und sinkt dann mit beschleunigter Geschwindigkeit und nachheriger Dämpfung auf einen zweiten Punkt, den es durch längere Zeit innehält, um dann langsam und stetig dem Nullpunkte zuzustreben. In der That kann man also auch bei der Polarisationsentladung unter Umständen zwei ausgezeichnete Punkte konstatieren, und es zeigt sich, dafs dieselben mit den bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung im Cylinderrohre gefundenen identisch sind. Nimmt man unter Benutzung derselben Schmelze mehrere Entladungen hintereinander vor, indem man abwechselnd polarisiert und entladet, so kann man mit einer grofsen Exaktheit dieselben Entladungskurven wieder erhalten, wenn man nach erfolgter vollständiger Entladung dieselbe Ladungszeit und Stromstärke anwendet. Schickt man bei jeder folgenden Ladung immer gröfsere Elektrizitätsmengen in den Trog, indem man entweder unvollständig entladet und dann die Dauer und Stromstärke der einzelnen Ladungen konstant hält, oder vollständig entladet und dementsprechend Stromstärke und Ladungszeit variiert, so erhält man eine Reihe von

Entladungskurven, welche gleichsam einer successive in der Zeit fortschreitenden Elektrolyse in ihren verschiedenen Stadien entsprechen. Es zeigt sich hierbei, dafs bei jeder folgenden Wiederholung der Polarisationsentladung das Galvanometer immer länger und länger auf dem ersten Punkt verweilt, während der zweite Punkt immer mehr in den Hintergrund tritt. Das schematische Kurvenbild dieser Vorgänge giebt die nachstehende Figur (Kurventafel 13).



Kurventafel 13.

Diesen Thatbestand ersieht man leicht aus den folgenden Tabellen und Kurven.

Beobachtung 1a.

Polarisiert wurde mit 2.5 Ampère während 1.5 Minuten, Temperatur 640°, Elektroden 6 mm stark; die elektromotorische Kraft wurde nach je 2 Sekunden abgelesen.

Tabelle XXIX.

Volt	1.302	0.720(2)	0.602(5)	0.315
	1.236	0.742(2)	0.576(2)	0.278
	1.203	0.720	0.560(2)	0.232
	1.001	0.703(7)	0.553	0.204(3)
	0.902	0.680	0.489	0.180
	0.837	0.671(2)	0.442	0.132
	0.793(3)[1]	0.655	0.400	0.112(8)
	0.756(3)	0.638(4)	0.361	
	0.741	0.615(2)	0.347(2)	

Beobachtung 2a.

Polarisiert wurde mit 2.3 Ampère während 10 Minuten, Temperatur 586°, Elektroden 6 mm stark, Ablesung der Volt alle 2 Sekunden.

[1] Siehe S. 400.

Tabelle XXX.

Volt			
1.288	1.067	0.754	0.589(2)
1.214	1.049	0.736	0.570(2)
1.196(7)	1.012	0.718	0.552(6)
1.178(3)	0.975	0.699	0.534(3)
1.159(2)	0.920	0.681	0.515(3)
1.141(2)	0.865	0.662	0.497(5)
1.122	0.846	0.644(2)	0.478
1.104	0.810	0.626(2)	
1.086	0.773	0.607(3)	

Kurventafel 14.

Beobachtung 3a.

Polarisiert wurde mit 1.5 Ampère, Dauer der Elektrolyse 15 Minuten, Temperatur 653°, Elektroden 6 mm stark, Ablesung nach je 2 Sekunden.

Tabelle XXXI.

Volt		
1.288	1.101	0.612
1.263	1.083	0.520
1.241	1.065	0.503
1.232(6)	1.046	0.431
1.224(4)	1 010	0.405
1.221(8)	0.955	0.342
1.222(4)	0.942	0.317
1.200(2)	0.917	0.230(2)
1.185(4)	0.851	0.206(2)
1.178(3)	0.814	0.182
1.160	0.758	0.161
1.144(2)	0.716	0.135
1.132	0.636	

Das Bild der 3 Entladungskurven ergiebt Kurventafel 14.

Die erste Kurve 1a weist den höheren Polarisationspunkt nicht auf, läfst hingegen den niederen bei 640° innerhalb des Intervalles von 0.76—0.56 Volt herab deutlich erkennen. In Kurve 2a finden wir beide Punkte vertreten und zwar den höheren bei 1.20 Volt, den niederen bei ca. 0.55 Volt. Kurve 3a ergiebt nur den höheren Polarisationswert von 1.22 Volt bei 653°. Es mufs hinzugefügt werden, dafs Kurven von diesem Typus (Nichtauftreten des niederen Punktes) verhältnismäfsig selten erhalten worden sind, da während der Entladung der die Kathode umgebende Metalldampf allmählich zur Anode hinüberdiffundiert, wodurch letztere nach und nach depolarisiert wird, und hierdurch der niedere Punkt zu Tage tritt, der gerade infolge dieser stetigen Entladung der Anode eigentlich niemals scharf definiert ist. Aus zahlreichen Entladungskurven ergab sich, dafs dieser letztere Punkt innerhalb des grofsen Intervalles von 0.45—0.8 Volt liegen kann. Dasselbe Intervall stellen die Daten dar, welche bezüglich des ersten niederen „Pseudozersetzungspunktes“ unter Anwendung des cylindrischen Troges von mir und Herrn Garrard erhalten worden sind. Aus dem Umstande, dafs unsere Daten nur für diesen Punkt stark differieren, während sie für den höheren Zersetzungspunkt genügend übereinstimmen, mufs ich schliefsen, dafs es sich nicht um etwaige Beobachtungsfehler handeln kann, sondern dafs vielmehr eine geringe Verschiedenheit der Versuchsanordnung die Verschiedenheit der Daten bedingt.

Immerhin sind mehrere Entladungskurven vom Typus der Kurve 3a beobachtet worden, weshalb ich eine derselben angeführt habe. Eine solche Kurve representiert sozusagen den idealen Verlauf der Entladung des Akkumulators Pb geschm. | $PbCl_2$ geschm. | Cl_2, da der als Depolarisationsphenomen zu bezeichnende niedere Punkt vollständig zurückgetreten ist. Es mufs angenommen werden, dafs sich unter gewissen nicht näher fixierten Bedingungen (welche unter anderen die Temperatur, Gröfse der wirksamen Oberfläche der Elektroden betreffen) ein Diffusionsgleichgewicht zwischen den im entgegengesetzten Sinne diffundierenden Ladungselementen, Blei und Chlor, ausbilden kann, wodurch eine partielle Entladung einer einzelnen Elektrode vermieden wird.

Der Umstand, dafs der wahre Polarisationswert immer deutlicher wird, je weiter man die Ladung getrieben hat, erklärt sich durch folgende weitere Beobachtung, welche man während der fortgesetzten Ladungen und Entladungen anstellen kann. In dem Mafse,

als die Anzahl der in dem Troge zurückgebliebenen Elektrizitätsmengen anwächst, bemerkt man um die Anode eine sich steigernde Aufhellung des Elektrolyten. Derselbe ist zuerst durch die von der Kathode in dicken Nebeln aufsteigenden Metallmassen braunschwarz gefärbt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem an der Anode freiwerdenden Chlor und den Metallnebeln ist keine sehr grofse,[1] und es bedarf infolge dessen einer immer längeren Einwirkung des ersteren, um die Umgebung der Anode von den Nebeln zu befreien. Auf dieselben Depolarisationserscheinungen machte bereits O. H. Weber[2] aufmerksam.

Für die Richtigkeit der oben angeführten Betrachtung sprechen noch die Beobachtungen über

B) Polarisationsentladung unter Anwendung des Kapselapparates.

Die Versuchsanordnung war die nach Helfenstein; zur Vermeidung eventueller Übersättigungserscheinungen wurden die die Elektroden umgebenden Glasrohre, insbesondere das der Anode, entsprechend weiter angenommen.

Beobachtung 1 b.

Beide Elektroden vollständig eingekapselt, Kathode 6 mm, Anode 3 mm stark; polarisiert wurde mit 2.5 Amp. 20 Minuten lang, Temperatur 607°.

Tabelle XXXII.

Volt	
1.288	nach je 2 Sekunden beobachtet.
1.214	
1.233(10)	
1.214(79)	nach 1 Minute.
1.205	
1.205	

Beobachtung 2 b.

Dieselbe Anordnung wie in 1 b. Temperatur 588°; polarisiert mit 2.5 Amp. 20 Minuten hindurch.

---

[1] Lorenz, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 442.

[2] Inaugur.-Diss. Zürich, S. 29 u. 30; *Z. anorg. Chem.* 21, 327. 328.

Tabelle XXXIII.

Volt 1.288
nach 2″
„ 1.233
nach 2″
„ 1.251 28 Sekunden konstant.

Nach 2″	: 1.242	Volt	20″ konstant
„ 2″	: 1.233	„	2′ 16″ „
„ 1′	: 1.224	„	
„ 2′	: 1.214	„	
„ 2′	: 1.196	„	
„ 2′	: 1.178	„	
„ 2′	: 1.159	„	
„ 4′	: 1.067	„	
„ 3′	: 1.012	„	
„ 8′	: 0.791	„	

Kurventafel 15.

Wie aus den vorstehenden Tabellen und Kurventafel 15 ersichtlich, ist der obere Polarisationswert von solcher Ausgeprägtheit und Konstanz, dafs über die Genauigkeit seiner Ablesung kein Zweifel obwalten kann. Mit Hilfe eines solchen Kapselapparates ist es uns gelungen, konstante Ausschläge bis zu einer Dauer von 5 Minuten zu erhalten, und konnte Herr Prof. LORENZ[1] in der Sitzung der VII. Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Zürich einen Ausschlag von der Dauer von 8 Minuten Konstanz demonstrieren.

Besonders beweisend für die depolarisierende Kraft der schwarzen Metallnebel gestaltet sich eine Beobachtung, welche durch Zufall gemacht wurde. Bei dem betreffenden Versuche befand sich nur die Anode im Kapselrohre und zwar ohne das Umhüllungsrohr. Während der Dauer einer konstanten Entladung gelangte eine Schliere von schwarzer Metallmasse einseitig an die Öffnung des anodischen Kapselrohres, von da sie sich in den Anodenraum verbreitete. Aufserhalb des Kapselrohres auf der anderen Seite war der Elektrolyt noch ganz klar. Während dieses Vorganges sank

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 (1900), 284.

das Galvanometer ziemlich rasch, jedoch nicht plötzlich, auf den Wert von 0.72 Volt; als ich hierauf das anodische Kapselrohr um 180° drehte, derart dafs die Schliere vom Anodenraum abgeschnitten war, stieg das Galvanometer allmählich bis auf den ursprünglichen höheren Polarisationswert von 1.2 Volt, und blieb dieser Ausschlag längere Zeit noch konstant. Vor dem eintretenden Abfall hob ich das anodische Kapselrohr mit dem in denselben verbleibenden Anteil des Elektrolyten aus der übrigen Schmelzmasse heraus; derselbe war vollkommen klar und hellgelb, ein Zeichen, dafs die in den Anodenraum eingetretene Metallmasse von dem darin vorhandenen Chlor allmählich aufgezehrt worden, was das Ansteigen der elektromotorischen Kraft zur Folge hatte, da offenbar die besagte Bleimenge zur vollständigen Depolarisation der Anode nicht hinreichte.[1]

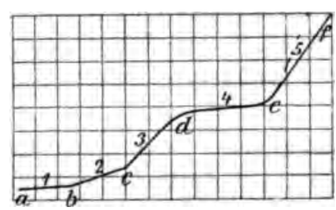
In Berücksichtigung der vorerwähnten Thatsachen spreche ich den höheren konstanten Polarisationspunkt als den reversiblen an, der Reaktion $Pb + Cl_2 \rightleftarrows PbCl_2$ entsprechend, wo hingegen ich den unteren, nach der Zersetzungs- wie auch nach der Polarisationsmethode sich höchst variabel ergebenden Punkt (erster Zersetzungspunkt nach Garrard) für eine Depolarisationserscheinung halte. Von diesem Gesichtspunkte aus ist die Erklärung Garrard's bezüglich des Zustandekommens des niederen Knickpunktes mit Hilfe der Hypothese der stufenweisen Dissoziation des geschmolzenen Bleichlorids sehr zweifelhaft.

Eine Erklärung, welche meinen Beobachtungen sowohl, wie auch jenen Herrn Garrard's in jeder Weise Rechnung trägt, geht von der Thatsache aus, dafs reines geschmolzenes Chlorblei die während der Elektrolyse sich abscheidenden Elemente löst, welche, sobald Diffusion zur anderen Elektrode eingetreten ist, dort selbst depolarisierend wirken; umgekehrt wird die Ladung einer Elektrode um so vollkommener sein, beziehungsweise früher eintreten können, je konzentrierter die Lösung des an der Elektrode abgeschiedenen Bestandteiles ist. Mit anderen Worten: in einer dunklen, Metallnebel enthaltenden Schmelze wird sich die Kathode leicht aufladen, die Anode wird hingegen depolarisiert sein.[2] Hellt sich der Elektrolyt

[1] Hierbei kommt sicherlich die Absorptionsfähigkeit der künstlichen Kohle für Chlor weit mehr in Betracht als die Löslichkeit desselben im Elektrolyten. Vergl. auch Gockel, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 548.

[2] Der umgekehrte Fall, dafs die Anode vollständig aufgeladen ist, die Kathode hingegen nicht, kann infolge des höheren Zersetzungswertes für das

an der Anode auf, d. h. ist die Chlorentwickelung so lebhaft, dafs die depolarisierenden Bleischlieren dadurch von der Anode abgehalten werden, dann erst ist die Möglichkeit der vollständigen Ladung beider Elektroden vorhanden. Diese Anschauung ist durch die Ergebnisse im Cylinderrohre gestützt. Elektrolysieren wir mit allmählich ansteigender Spannung im cylindrischen Troge, so sind bezüglich Ladung und Depolarisation der Elektroden die im folgenden an Hand der Figur Tafel 16 besprochenen Stadien zu unterscheiden: 1. Kathode und Anode werden allmählich geladen, die Zersetzungskurve steigt regelmäfsig in Gestalt einer Geraden an (*a b*).



Kurventafel 16.

Stadium 2 und 3:[1] Kathode ist geladen (*b*); nach einer bestimmten Zeit (bei gröfserem Elektrodenabstand und gröfserer Menge des Elektrolyten cet. par. später) gelangt durch Diffusion Bleidampf in die Nähe der Anode, wodurch letztere depolarisiert wird. Die Gröfse dieser Depolarisation hängt ihrerseits ab von der Menge des die Anode umgebenden Metalldampfes, sowie von dem Grade der Aufladung der letzteren vor dem Eintritt der Depolarisation.[2] Diese beiden Vorgänge, nämlich Aufladung der Kathode und Depolarisation der Anode, beeinflussen die Stromstärke derart, dafs in der Zersetzungskurve ein verschwommener Knickpunkt (reversibler Punkt Garrard's) auftritt. Streng genommen müfsten hier zwei Knickpunkte vorkommen, von denen der eine (*b*) die Fertigladung der Kathode,[3] der andere (*c*) den Beginn der anodischen Depolarisation darstellt. Da die Zunahme der elektromotorischen Kraft der

Chlorion, sowie der gröfseren Löslichkeit des Bleis im Vergleiche mit derjenigen des Chlors nicht vorkommen.

[1] Stadium 2 und 3 seien hier zusammen besprochen, da sie sich experimentell nicht scheiden lassen.

[2] Nach Wiedeburg ist die durch Okklusion und Konvektion bewirkte freiwillige Depolarisation der jeweiligen Polarisation proportional. *Wied. Ann.* 51, 302.

[3] Den Potentialwert, bei dem Pb-Ionen in gröfserer Menge herauselektrolysiert zu werden beginnen, habe ich nach der Nernst-Glaser'schen Zer-

Polarisation $\left(\frac{d\varepsilon}{dE}\right)$, nach erfolgter Aufladung der Kathode, mit der Elektrolysierspannung nunmehr relativ geringer wird, so verläuft die Zersetzungskurve etwas steiler; hat die anodische Depolarisation begonnen, so mufs nach $E - \varepsilon = JW$ die Stromstärke abermals steigen. Hierbei ist mit Prof. LORENZ angenommen, dafs der Widerstand des Troges annähernd konstant bleibt.

Es ist einleuchtend, dafs sich diese beiden Punkte bezüglich Ausgeprägtheit beeinträchtigen müssen, und geht daraus weiterhin hervor, weshalb der vermeintliche reversible Zersetzungspunkt nach GARRARD sich so undeutlich kundgiebt.

Da die Depolarisation der Anode nicht plötzlich, sondern ganz allmählich erfolgt, so zeigt sich wiederum das betreffende Kurvenstück als Gerade (*cd*).

4. Mit diesem Vorgange interferiert die Abscheidung des Chlorgases an der Anode, wodurch die depolarisierenden Momente in den Hintergrund treten müssen. Die Menge des ausgeschiedenen Chlorgases steigt ebenfalls stetig an, mithin ist auch die Verminderung der „depolarisierenden Kraft“ stetig, womit ein allmähliches, jedoch nur schwaches Ansteigen der Stromstärke verknüpft ist (*de*).

5. Ist endlich derjenige Zustand erreicht, bei dem die Aufladung der Anode erfolgt, so wird, da eine weitere Änderung der elektromotorischen Kraft der Polarisation, praktisch gesprochen, nicht statt hat, abgesehen von solchen Ausnahmefällen, wo Überspannungen, bedingt durch Übersättigungszustände, auftreten (welche übrigens leicht vermeidbar sind), die Stromstärke mit steigender Elektrolysierspannung ansteigen und wir erhalten den eigentlichen Zersetzungspunkt. Dieser wird durch die Depolarisationserscheinungen, welche nur unterhalb der Ladung der Anode in Betracht kommen, natürlicherweise nicht beeinflufst, und es ergiebt sich hieraus, weshalb meine Beobachtungen bezüglich des höheren Zersetzungspunktes mit denjenigen von GARRARD und WEBER übereinstimmen, während für den niederen sehr verschiedene Werte erhalten worden sind.

Es ist gezeigt worden, dafs Bestimmungen der Zersetzungsspannung unter Benutzung des Winkelrohres als Zersetzungszelle bei hinreichender Trennung des Anoden- und Kathodenraumes den

---

setzungsspannungsmethode mehrfach zu bestimmen versucht, jedoch ohne befriedigenden Erfolg. Vermutungsweise dürfte dieser Wert zwischen 0.1 bis 0.3 Volt liegen. Vergl. LORENZ, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 447.

unteren Knickpunkt gar nicht, den höheren undeutlicher ergeben als solche, die unter Anwendung des Cylindertroges ausgeführt werden. Dies ist unter Berücksichtigung der obigen Erörterung, sowie des Umstandes, daſs eine erheblichere Trennung der Elektrodenräume nach meiner Versuchsanordnung die Anwendung einer gröſseren Menge des Elektrolyten, desgleichen einen gröſseren Elektrodenabstand erfordert, nicht überraschend. Die Menge der Chlorbleischmelze war bei den Versuchen im Winkelrohr ca. 25—35 mal gröſser als diejenige bei den Versuchen im Cylindertrog. Infolge dieser Widerstandserhöhung ergeben sich kleinere Stromstärken, wodurch wiederum dementsprechend weniger Substanz in der Zeiteinheit ausgeschieden wird, welche von der groſsen Menge des Elektrolyten leicht aufgenommen wird.[1] Diese Abgabe der ausgeschiedenen Stoffe an die Schmelze hindert aber das Aufladen der Elektroden. Die Schmelze wirkt also zunächst selbst als Depolarisator. Zwar muſs man erwarten, daſs sich der Elektrolyt nach einer gewissen Zeit, auch wenn man mit kleineren Stromstärken arbeitet, mit den Abscheidungsprodukten sättigt; praktisch erfolgt jedoch diese Sättigung bei so kleinen Stromintensitäten nicht, d. h. beansprucht eine so lange Zeit, daſs eine Beobachtung unausführbar wird.

Anders ist es bei der Bestimmung der Polarisation, wobei die Zelle mit hohen (0.5—2.5 Amp.) Stromstärken geladen wurde. Bei der Elektrolyse im Winkelrohre mit nicht eingekapselten Elektroden kann man leicht beobachten, daſs sich mit der Zeit eine Grenzschicht zwischen Kathoden- und Anodenraum ausbildet, über welche hinaus weder das Blei noch das Chlor diffundiert, vorausgesetzt, daſs man nicht mit allzu groſsen Stromstärken operiert, welche die bekannten Glüherscheinungen an der Chlorelektrode bedingen. In diesem Falle sind die Elektroden in wenigen Sekunden aufgeladen, und wird hierbei eine etwaige freiwillige Depolarisation durch Diffusion, solange der Stromdurchgang andauert, nicht in Betracht kommen, weil sich bald die dem Diffusionsgleichgewicht entsprechende Grenzschicht ausbildet; ein Hinüberdiffundieren des einen Bestand-

[1] Bei der allmählichen Elektrolyse des Chlorbleis im Cylinderrohre kann man beispielsweise schon bei ca. 0.9 Volt eine ziemlich dunkle Schmelze beobachten; bei den analogen Versuchen im Winkelrohr ist bei dieser Elektrolysierspannung deutliche Schlierenbildung zwar auch schon wahrzunehmen, die Schlieren lösen sich jedoch mit Leichtigkeit in der Schmelze auf, ohne dieselbe merklich dunkel zu färben.

teiles, Blei oder Chlor, in die Schichten um die andere Elektrode wird dann ein Verzehren desselben durch den anderen Bestandteil zur Folge haben. Kapselt man die Elektroden vollständig ein, so ist dadurch die Ladung wesentlich erleichtert, die Depolarisation erschwert; es mufs sich nämlich in dem engen Raum zwischen Kathode und Kapselrohr der Metalldampf immer mehr konzentrieren, eine Diffusion aus der Kapsel wird nur soweit vor sich gehen können, als es die kleine Öffnung der letzteren zuläfst. Der analoge Vorgang spielt sich an der Anode ab.

Die Erfahrung und die letztere Betrachtung ergeben, dafs sich der Cylindertrog nur für die Bestimmungen der Zersetzungsspannung einigermafsen, nicht hingegen für die Messung der Polarisationsentladung geschmolzener Salze eignet, während sich umgekehrt das Winkelrohr für die letzteren Bestimmungen als besonders zweckmäfsig erweist.

Auf den Vorgang der successiven Ladung der Elektroden kann die Anschauung von Wiedeburg[1] übertragen werden, welcher sich dahin äufserte: „..... es sammeln sich nicht alle herangeführten Ionen an den Elektroden elektromotorisch wirksam an, sondern unter allen Umständen nur ein Bruchteil derselben, während der Rest 'neutralisiert' wird, seine Ionennatur verliert und zum Potentialsprung nichts beiträgt."

Zusammenfassung und Resultate.

1. Zur Untersuchung kam geschmolzenes Natriumhydroxyd und geschmolzenes Bleichlorid bei Temperaturen von 385—563°, bezw. 575—694°. Die Untersuchungen erstreckten sich im wesentlichen auf die Bestimmung der Polarisationswerte, welche einerseits nach der Zersetzungsmethode, andererseits aus den Kurven der Polarisationsentladung ermittelt wurden.

2. a) Geschmolzenes Natriumhydroxyd zeigt sich in Bezug auf seine Zersetzungskurve der NaOH-Lösung völlig analog. Es ergaben sich zwei kathodische Zersetzungsknicke, welche scharf ausgeprägt sind, und zwei anodische, von denen der niedrigere ungleichmäfsig und schwach zu Tage tritt. Für die kathodischen Punkte wurden unter anderen gefunden die Werte: 1.16 Volt bei 390° und 2.06 Volt bei 389°, für die anodischen: 0.11 Volt bei 395° und 1.31 Volt

[1] „Über die Gesetze der galvanischen Polarisation und Elektrolyse." *Wied. Ann.* 51 (1894), 303.

bei 393°. Von den kathodischen Punkten entspricht der höhere der Natrium-, der niedrigere der Wasserstoffabscheidung. Den deutlich ausgeprägten höheren anodischen Knickpunkt schreibe ich, in Analogie mit den Ergebnissen der Versuche GLASER's, der Entladung der OH'-Ionen zu, und dürfte dann der niedriger gelegene Punkt der Abscheidung von O''-Ionen entsprechen.

b) Bei steigender Entwässerung der NaOH-Schmelze geht die Deutlichkeit der beiden niederen Knickpunkte ganz aufserordentlich zurück; hiernach mufs die Dissoziation des geschmolzenen Ätznatrons in Na˙- und OH'-Ionen angenommen werden, während eine eventuelle Ionisierung in Na˙, H˙ und O''-Ionen wegen der nicht zu vermeidenden Mitwirkung des Wassers nicht sichergestellt ist.

3. Auch die Entladungskurven der kathodischen Polarisation ergaben zwei Polarisationswerte, von denen der höhere (Na-Potential) eine befriedigende Übereinstimmung mit dem höheren kathodischen Zersetzungswerte zeigt; hingegen erwiesen sich die Werte für die Wasserstoffpolarisation im allgemeinen als weniger konstant.

4. Als Elektrodenmaterial eignet sich am besten das Eisen, sobald der passive Zustand zwischen der NaOH-Schmelze und dem Eisen eingetreten ist. Platinelektroden können zur Ermittelung des Natriumpolarisationswertes, nicht hingegen zur Feststellung des Wasserstoffknickes verwendet werden; für die Bestimmung der anodischen Punkte ist Platin untauglich.

5. Die Bestimmungen der Polarisationswerte des geschmolzenen Bleichlorids nach der Zersetzungsmethode wurden unter Berücksichtigung des Einflusses der verschiedenen Trennung von Kathoden- und Anodenraum ausgeführt unter Anwendung

a) des Cylinderrohres mit möglichst geringer Trennnung der Elektrodenräume (nach GARRARD);

b) des Winkelrohres ohne Einkapselung der Elektroden (nach CZEPINSKI);

c) des Winkelrohres mit verschiedenem Grade der Einkapselung der Elektroden (einschliefslich der Anordnung nach HELFENSTEIN).

Die Beobachtungen über die Polarisationsentladung geschahen unter Anwendung des Winkelrohres mit und ohne Einkapselung der Elektroden.

6. a) Die unter Benutzung des Cylinderrohres gewonnenen Zersetzungskurven weisen (in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche GARRARD's) zwei Knickpunkte auf; die Lage des niedriger gelegenen Punktes ist schwankend und erweist sich stark

abhängig von Elektrodenabstand und Gröfse der wirksamen Oberfläche der Elektroden.

Unter anderen wurden gefunden die Werte:

0.525 Volt und 1.256 Volt bei 575°
0.5 „ „ 1.190 „ „ 681°.

b) Im Mafse der Trennung von Anoden- und Kathodenraum wird der niedere Knickpunkt immer undeutlicher und verschwindet bei völlig eingekapselten Elektroden, während die Lage des höheren Punktes konstant bleibt.

7. Die unter Anwendung eines Troges mit nur geringer Trennung von Anoden- und Kathodenraum erhaltenen Kurven der Polarisationsentladung lassen ebenfalls zwei Polarisationspunkte erkennen (sofern die Zelle hinreichend polarisiert wurde); die Lage des unteren Punktes ist abermals eine mit den Versuchsbedingungen veränderliche, während der höhere bei 1.2 Volt gelegene Punkt ein scharf definierter und bei genügender Trennung der Elektrodenräume nur allein noch zu konstatieren ist.

Dieses allmähliche Zurücktreten des niederen und das immer deutlichere Hervortreten des höheren Punktes findet im Mafse der Polarisierung der Elektroden statt.

8. Eine dunkle, Bleidampf enthaltende Chlorbleischmelze begünstigt das Aufladen der Kathode, hindert indes die Ladung der Anode.

9. a) Es ist konstatiert worden, dafs der niedere Polarisationspunkt eine Depolarisationserscheinung ist, hervorgerufen durch die depolarisierende Wirkung des von der Kathode zur Anode diffundierenden Bleidampfes.

b) Den oben angeführten Thatsachen entsprechend ist der höhere Polarisationspunkt als der reversible, im Sinne der Gleichung:

$$Pb + Cl_2 \rightleftarrows PbCl_2,$$

zu betrachten.

Hiermit wird die Erklärung Garrard's betreffend das Zustandekommen des niederen „Zersetzungspunktes“ mit Hilfe der Hypothese von der stufenweisen Dissoziation des geschmolzenen Bleichlorids sehr zweifelhaft.

c) Zur Bestimmung des Polarisationswertes des geschmolzenen Bleichlorids erweist sich die Methode der Polarisationsentladung vor der Zersetzungsmethode als sicherer.

10. Die elektromotorische Gegenkraft bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid nimmt anfangs mit wachsender Elektrolysierspannung bis zu einem gewissen Werte rapide zu, von da ab eine Steigerung der Elektrolysierspannung nur geringe Änderungen der Polarisation zur Folge hat (welche innerhalb der Gröfse der Versuchsfehler, mit denen die ermittelten Werte des Widerstandes, sowie der Stromintensität behaftet sind, liegen), welcher Befund die Existenz eines Polarisationsmaximums vermuten läfst.

Die vorstehende Arbeit wurde in der Zeit April 1899 bis Juli 1900 im elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Lorenz, spreche ich auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Anregung und das wohlwollende Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank aus.

Zürich, Elektrochemisches Laboratorium des eidg. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1901.

Alkoholhaltige Chromihalogenverbindungen.

Von

J. Koppel.

Mit 8 Figuren im Text.

I. Chromichlorid.

Im Laufe einer Untersuchung über Verbindungen des zweiwertigen Chroms[1] wurde auch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoffsäure auf metallisches Chrom studiert.

Man konnte erwarten, bei dieser Reaktion in einfacher und bequemer Weise reines Chromochlorid zu erhalten; der Versuch lehrte aber, daſs keine Spur von Chromoxydulsalz gebildet wird, auch wenn man durch einen ununterbrochenen Strom trockener Kohlensäure sorgfältig jede Spur von Luft ausschlieſst.

Bringt man in eine ziemlich konzentrierte Lösung von trockener Chlorwasserstoffsäure in absolutem Alkohol ein Stück des käuflichen, nach dem Goldschmidt'schen Verfahren hergestellten Chroms, so beginnt nach kurzer Zeit, während welcher das Metall Aktivität erlangt,[2] eine zunächst schwache Wasserstoffentwickelung, die allmählich ziemlich kräftig wird. Dabei nimmt die Lösung zuerst eine blaſsrote Färbung an, deren Intensität zunimmt, so daſs die Flüssigkeit nach einiger Zeit dunkelbraunrot gefärbt erscheint. Der entweichende Wasserstoff riecht stark nach Chloräthyl. Allmählich wird die Flüssigkeit etwas dickflüssig und unklar; die Wasserstoffentwicklung wird schwächer und hört schlieſslich ganz auf, doch verbleibt immer ein körniger metallischer Rückstand, der wohl aus einer unlöslichen Chromlegierung besteht.[3] Filtriert man

[1] Demnächst soll über Chromorhodanide berichtet werden.

[2] Hittorf, *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 488.

[3] Periodische Erscheinungen bei der Auflösung wurden nicht beobachtet. Es wäre interessant zu erfahren, ob das sich in wässeriger Salzsäure periodisch lösende Chrom auch in Alkohol diese Periodizität zeigt. Sollte dies der

dann die dunkle Flüssigkeit ab und stellt sie in einen Vakuumexsikkator über konzentrierte Schwefelsäure, so scheidet sich — je nach der Konzentration — nach einem oder mehreren Tagen eine grofse Menge tiefroter Krystallnadeln ab, die man absaugt, mit wenig kaltem absoluten Alkohol auswäscht und mit Äther trocknet. Dieser Körper ist ein alkoholhaltiges Chromtrichlorid — $CrCl_3 . 3C_2H_5.OH$ — wie die folgenden Analysenresultate zeigen.[1]

Theoretische Werte für $CrCl_3.3C_2H_5.OH$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
Cr = 52.15 = 17.58 %	18.10 — 17.78	17.95 —	17.69
3 Cl = 106.36 = 35.85 „	36.92 — 36.44	35.91 — 35.73	35.71
3 C_2H_6O = 138.16 = 46.57 „			
296.67 100 %			

Das rote Chromtrichlorid ist an trockener Luft dauernd haltbar; an feuchter Luft zieht es schnell Wasser an, wird grün und verwandelt sich allmählich in das grüne Chromichloridhexahydrat. Bei der Analyse eines solchen grünen, zum Teil in das letztere Salz verwandelten Produktes wurden in zwei Analysen gefunden: 18.57 % Cr und 37.68 % Cl bezw. 18.44 % Cr und 37.68 % Cl, während im Hexahydrat enthalten sind: 19.54 % Cr und 39.89 % Cl und im roten Chlorid: 17.58 % Cr und 35.85 % Cl. — Beim Erhitzen des Salzes entweicht Alkohol und Chloräthyl, es hinterbleibt ein voluminöser grüner Rückstand.

Sowohl wegen seiner Zusammensetzung als auch wegen seines Verhaltens in Lösung beansprucht dieses Chromchlorid einiges Interesse.

Fall sein, so würden hier die Perioden vielleicht einfacher sein, weil sogleich Trichlorid gebildet wird und die bei der sekundären Zersetzung des Wassers durch Chromochlorid in saurer Lösung entstehende Wasserstoffmenge in Fortfall kommt.

[1] Präparat I war nicht ausgewaschen, sondern direkt nach dem Absaugen getrocknet worden; daher die etwas zu hohen Chlorwerte. Präparat II war aus Alkohol umkrystallisiert; Präparat III war mit Alkohol ausgewaschen.

Trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen, für den Krystallalkohol bei der Verbrennung gut stimmende Analysenwerte zu erhalten. Selbst als die Substanz mit Bleichromat im geschlossenen Rohr verbrannt wurde, waren die Werte — bezogen auf Alkohol — um etwa 3.5 % zu niedrig. Diese Differenz ist entweder darauf zurückzuführen, dafs das Salz beim Trocknen über Schwefelsäure geringe Mengen Alkohol verliert, oder aber darauf, dafs ein Teil des beim Erhitzen entstehenden Chloräthyls der Verbrennung entgeht.

In Wasser löst es sich mit roter Farbe. die momentan in das Grün der Chromoxydsalze übergeht. Ebenso giebt es in absolutem Alkohol, in Chloroform und Aceton zunächst eine rote Lösung, die — je nach der Temperatur — langsamer oder schneller tief grün wird.

Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daſs in der Lösung des roten Chlorids eine Umwandung stattfindet, ähnlich der, welche vor kurzer Zeit von WERNER und GUBSER[1] beim grünen Chromchloridhydrat studiert wurde. Eine Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der absolut-alkoholischen Lösung des roten Chlorids bestätigte diese Vermutung; denn mit der Änderung der Farbe von rot in grün ging parallel eine beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit. Man konnte also durch die Messung dieser Gröſse den Gang der Umwandlung verfolgen.

Um für diese Messungen die erforderlichen Anhaltspunkte zu gewinnen, muſste zunächst die Leitfähigkeit einer grünen — also älteren und völlig (d. h. so weit wie möglich) umgewandelten alkoholischen Chloridlösung bei verschiedener Konzentration bestimmt werden. Die Messungen wurden bei 0° und bei 24.5° in der üblichen Weise nach OSTWALD ausgeführt. Der zur Verdünnung benutzte Alkohol war über Kalk destilliert.[2]

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle I und der Kurventafel I dargestellt. — Die molekulare Leitfähigkeit ist ausgedrückt in reziproken Ohm. Die Einheiten sind nach den Vorschlägen von KOHLRAUSCH und HOLBORN: „Das Leitvermögen der Elektrolyte" gewählt. — In der Kurventafel sind als Abscissen die Werte der „linearen Verdünnung" $= \sqrt[3]{\varphi}$ eingetragen, welche auch in die Tabelle aufgenommen sind; Ordinaten sind die molekularen Leitvermögen.

(Siehe Tabelle I, S. 464.)

Die Kurven für die molekulare Leitfähigkeit[3] weisen zwischen den Abscissen 70 und 100 Wendepunkte auf, die auf eine stufenweise Dissoziation des Elektrolyten schlieſsen lassen. — Charakteristisch sind sie auch dadurch, daſs bei zunehmender Verdünnung die molekulare Leitfähigkeit nicht einem Endwerte zustrebt, wie dies all-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 1579.

[2] Normallösungen konnten wegen der Hydroskopizität des Salzes nicht hergestellt werden. Es wurden deswegen Lösungen von empirischem Gehalt verwendet.

[3] Die im Kreise eingeschlossenen Punkte der Kurve I sind die bei den weiterhin beschriebenen Umwandlungsversuchen erhaltenen Endwerte.

Tabelle I.

Elektrische Leitfähigkeit der grünen Lösung von $CrCl_3.3C_2H_5OH$ in absol. Alkohol.

Widerstandskapazität des Gefäfses = 0.0678.

I. Temperatur = 0° 1 Mol. $CrCl_3.3C_2H_5OH$ (=296.67 g) ist gelöst in 38817 ccm (=φ).			II. Temperatur = 24.5° 1 Mol. $CrCl_3.3C_2H_5OH$ (=296.67 g) ist gelöst in 28792 ccm (=φ).		
Verdünnung φ in ccm	$\sqrt[3]{\varphi}$	Molekulare Leitfähigkeit $\varDelta$	Verdünnung φ in ccm	$\sqrt[3]{\varphi}$	Molekulare Leitfähigkeit $\varDelta$
38817	33.86	12.48	28792	30.65	19.25
2×38817	42.66	14.21	2×28792	38.61	22.01
4×38817	53.75	15.81	4×28792	48.65	24.79
8×38817	67.72	17.16	8×28792	61.30	27.08
16×38817	85.32	17.49	16×28792	77.23	29.20
32×38817	107.5	18.32	32×28792	97.31	31.17
64×38817	135.44	19.15	64×28792	122.6	33.49
128×38817	170.64	20.89	128×28792	154.46	37.67
			256×28792	194.6	47.20

(S. Fig. 1, S. 465.)

gemein bei wässerigen Lösungen der Fall ist. (Bei nichtwässerigen Lösungen konnten diese „Endwerte“ vielfach nicht aufgefunden werden.)

Da die Umwandlung der roten alkoholischen Chloridlösung in die grüne bei Zimmertemperatur bereits sehr schnell vor sich geht, so wurde die Bestimmung des zeitlichen Verlaufes dieser Reaktion bei 0° vorgenommen. Es gelang nicht, die ersten Stadien der Umwandlung messend zu verfolgen, weil die vollständige Lösung des Salzes einige Minuten Zeit erfordert.

Die Versuchsresultate dreier Messungsreihen an Lösungen verschiedener Konzentration sind in Tabelle II und Kurventafel II zusammengestellt. In der letzteren sind als Abszissen die nach Einwurf der Substanz in den Alkohol verlaufenen Zeiträume in Minuten eingetragen; Ordinaten sind die jeweiligen molekularen Leitvermögen.

Aus dem Verlaufe der Kurven erkennt man, daſs die Umwandlung durchaus regelmäſsig vor sich geht; sie ist schneller vollendet

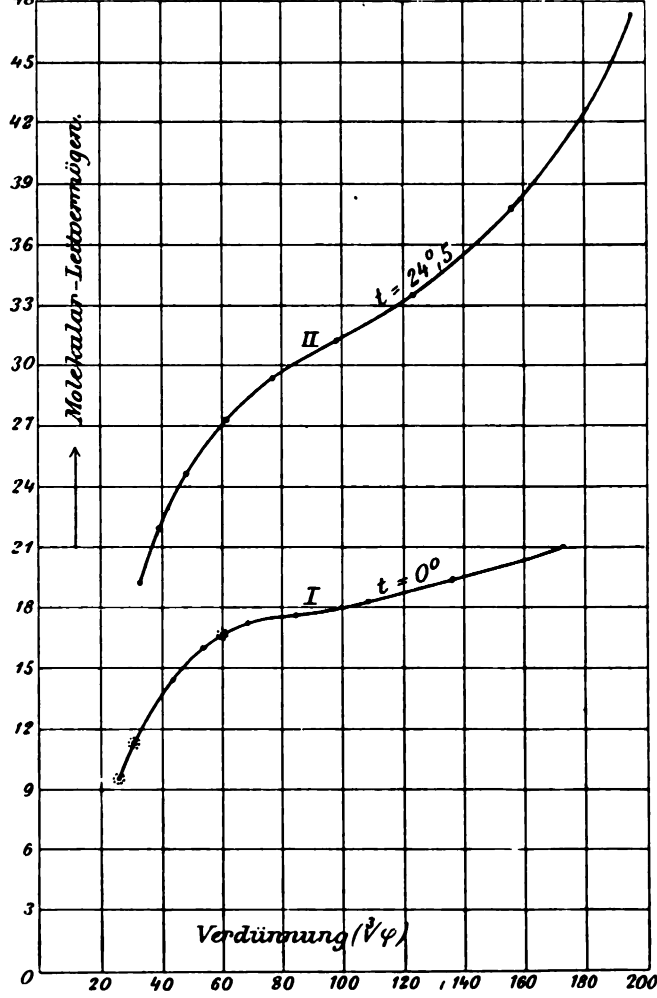


Fig. 1.[1] Molekulare Leitfähigkeit der grünen alkoholischen Lösung von $CrCl_3.3\,C_2H_5.OH$.

in verdünnten als in konzentrierteren Lösungen. Die schlieſslich (nach etwa 24 Stunden) erreichten Endwerte des Leitvermögens fallen zusammen mit den für die grüne Lösung ermittelten Werten (Tabelle I),

[1] Die Einheit der Abscissen ist 0.5 mm, die der Ordinaten 3.33 mm.

Tabelle II.

Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit bei der Umwandlung der roten alkoholischen Lösung in die grüne Lösung.

Temperatur = 0°

I. Verdünng. $\varphi = 214355$ ccm pro Mol. Substanz		II. Verdünnung $\varphi = 27389$ ccm pro Mol. Substanz		III. Verdünnung $\varphi = 17638$ ccm pro Mol. Substanz	
Die zwischen Einwurf der Substanz und Messung verflossene Zeit t in Minuten	Mol. Leitfähigkeit Λ nach t Min.	Die zwischen Einwurf der Substanz und Messung verflossene Zeit t in Minuten	Mol. Leitfähigkeit Λ nach t Min.	Die zwischen Einwurf der Substanz und Messung verflossene Zeit t in Minuten	Mol. Leitfähigkeit Λ nach t Min.
12	5.71	10	2.88	20	3.70
14	6.22	15	3.48	27	4.28
15	6.55	21	4.36	33	4.69
18	7.15	30	5.47	47	5.51
20	7.57	35	5.90	60	6.13
24	8.32	55	7.33	66	6.33
28	9.07	60	7.55	70	6.57
30	9.40	81	8.50	83	6.97
33	9.90	111	9.40	Endwert	9.66
42	10.99	141	9.95		
49	11.68	171	10.35		
75	13.72	203	10.66		
80	14.11	231	10.95		
95	14.79	252	11.04		
120	15.68	Endwert	11.25		
125	15.82				
Endwert	16.80				

(S. Figur 2, S. 467.)

wie sich aus der Kurventafel 1 ergiebt, in welche diese „Endwerte" (durch Kreise bezeichnet) eingetragen sind.

Über die Natur der beim Übergang der roten in die grüne Lösung stattfindenden Umwandlung geben die obigen Messungen natürlich keinen sicheren Aufschlufs; nur soviel läfst sich mit Bestimmtheit behaupten, dafs die elektrolytische Dissoziation des gelösten Körpers während der Farbenänderung stark zunimmt. Hieraus kann man mit ziemlicher Sicherheit schliefsen, dafs es sich hier um ähnliche Vorgänge handelt wie der kürzlich von Werner und Gubser studierten Umwandlung des grünen Chromchlorides in das

blaugraue, d. h. es findet Aufnahme von Alkohol in das Molekül statt, wobei vorher nicht ionisierbare Chloratome ionisiert werden oder — nach Werner — aus der „inneren" in die äufsere Sphäre gerückt werden.[1] Mit dieser Auffassung stimmt auch die Thatsache überein, dafs die grüne Lösung beim Einleiten gasförmiger Chlorwasserstoffsäure wieder in die rote Lösung zurückverwandelt wird; diese salzsäurehaltige Lösung behält dann dauernd ihre Permanganatfarbe.[2]

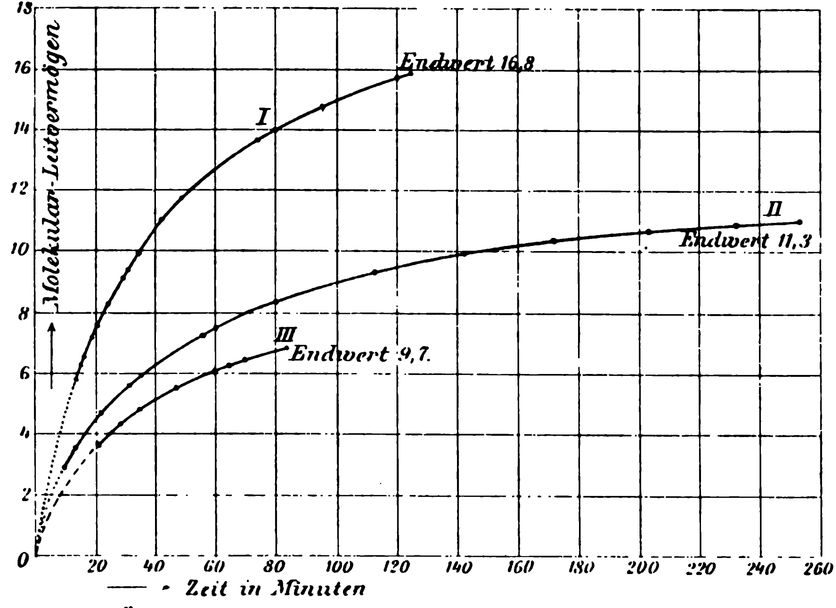


Fig. 2. Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der alkoholischen Lösung des rohen Chlorids mit der Zeit.

Das alkoholhaltige Chromchlorid $CrCl_3.3C_2H_5OH$ sollte nach Werner ein Körper sein, der in Lösung überhaupt nicht elektrolytisch dissoziiert ist; dementsprechend sollten dann auch die ganz frisch bereiteten roten Lösungen keine Leitfähigkeit besitzen. Dies scheint annähernd zuzutreffen; denn wenn die drei Kurven des Diagramms II nach rückwärts verlängert werden, so gehen sie durch den Koordinatenursprung O, wie die gestrichelten Linien andeuten. Allerdings

[1] Die Annahme einer zeitlich verlaufenden „Alkoholyse" würde die beschriebene Erscheinung gleichfalls erklären. Eine Entscheidung zwischen dieser und der oben entwickelten Anschauung ist aber nicht zu treffend. Ich ziehe die letztere der Einfachheit wegen vor.

[2] Lediglich in Gegenwart freier Salzsäure kann man daher die roten Krystalle erhalten.

möchte ich auch diesen ziemlich weitgehenden Extrapolationen, die von einiger Willkür nicht frei sind, keinen grofsen Wert legen.[1]

In jedem Falle tritt die Dissoziation sehr schnell ein, denn als in eine auf ca. -15^0 abgekühlte Lösung von Silbernitrat in absolutem Alkohol das feste Salz hineingeworfen wurde, bildete sich sofort der Chlorsilberniederschlag.

Bemerkenswerth für die Beurteilung der Konstitution des roten Chromchlorids ist auch der folgende Punkt. Es existieren beim Chromchlorid zwei Reihen von Doppelsalzen von der allgemeinen Formel $2(M'Cl).CrCl_3 + xH_2O$. Die eine Reihe — von grüner Farbe — enthält 4 bezw. 8 Moleküle Wasser, die andere — von roter Farbe — enthält 1 Molekül Wasser. Dieser letzteren schreibt WERNER die Konstitution

$$\left(Cr\begin{matrix}(MCl)_2\\(Cl)_3\\H_2O\end{matrix}\right) \quad \text{oder} \quad \left(Cr\begin{matrix}Cl_5\\H_2O\end{matrix}\right)M_2$$

zu; es handelt sich also um Verbindungen, in denen kein Chloratom ionisierbar ist.

„Diese Salze lösen sich im ersten Augenblick mit roter Farbe, die Lösung wird aber sofort grün, indem sich die Salze der grünen Reihe bilden.“[2] In Verhalten und Farbe entsprachen sie somit durchaus dem alkoholhaltigen Chromchlorid. Auch diese Analogie spricht zu Gunsten der oben vertretenen Auffassung von der Konstitution des letzteren.

Unentschieden bleibt zunächst noch die Frage, welcher Körper in der grünen Lösung vorhanden ist;[3] wenn man nämlich versucht, die grüne Lösung unter vollständigem Ausschlufs von Wasser über Schwefelsäure zu konzentrieren, so nimmt sie wieder die rote Farbe an.

Eine Komplikation erfahren die oben geschilderten Verhältnisse noch dadurch, dafs die alkoholische grüne Chromchloridlösung auch beim Erhitzen bis zum Sieden sich rot färbt. Diese Erscheinung zeigt sich deutlich nur an konzentrierteren Lösungen, während bei verdünnteren die Farbe lediglich etwas ins Olivgrüne umschlägt. Beim

---

[1] Vielleicht ist es möglich, bei wesentlich niedrigeren Temperaturen die Umwandlungskurven weiter nach links zu verfolgen.

[2] GUBSER, Dissertation, S. 18.

[3] Vielleicht können Molekulargewichtsbestimmungen einigen Aufschlufs geben.

Erkalten werden diese roten Lösungen wieder grün; der Farbenwechsel läfst sich beliebig oft hervorrufen.

Zuerst lag natürlich die Annahme nahe, dafs beim Erwärmen der grünen Lösung eine Rückbildung des roten Chromchlorids stattfände. Dies stimmt aber nicht mit den allgemeinen Erfahrungen über derartige Reaktionen; denn mit Erhöhung der Temperatur pflegen solche Umwandlungen vollständiger und schneller zu verlaufen, wie es auch bei der Umwandlung des grünen Chromchlorids der Fall ist. — Aber auch die Bestimmungen des Leitvermögens sprechen gegen die Annahme einer Rückverwandlung in das rote Salz beim Erhitzen. Wenn diese nämlich stattfände, so müfste entweder eine Verminderung der Leitfähigkeit bei Steigerung der Temperatur eintreten, oder aber die Zunahme derselben müfste abnorm gering sein. Beides trifft nicht zu; vielmehr steigt das Leitvermögen, wie Tabelle III und Kurventafel III zeigen, in durchaus normaler Weise und zwar durchschnittlich um denselben Betrag wie bei wässerigen Lösungen, nämlich um 2 °/₀ pro Grad Temperatursteigerung.

Tabelle III.

Die Änderung des Leitvermögens der grünen Chloridlösung mit der Temperatur.

1 Mol. $CrCl_3.3C_2H_5.OH$ ist gelöst in 88817 ccm.

Temperatur t^0	Molekulares Leitvermögen $\varDelta$
0	12.45
19.4	17.76
35	22.14
45	24.77
60	28.52
70	29.83

(S. Fig. 3, S. 470.)

Aus den angegebenen Gründen ist es wahrscheinlich, dafs die in der Hitze beständige rote Lösung nicht identisch ist mit jener Lösung, die sich zuerst beim Auflösen des festen roten Chlorids bildet. Ein analoges Verhalten wie hier scheint übrigens bei dem graublauen Chromchloridhexahydrat vorzuliegen; denn wie GUBSER[1]

[1] l. c. S. 42.

angiebt, wird dessen blaue Lösung beim Erhitzen grün und beim Abkühlen wieder blau, ohne dafs durch das Erhitzen eine Änderung des Leitvermögens festzustellen wäre.

In der geschilderten Weise verlaufen diese Vorgänge nur, wenn man sorgfältig jede Spur von Wasser ausschliefst. Sobald man die

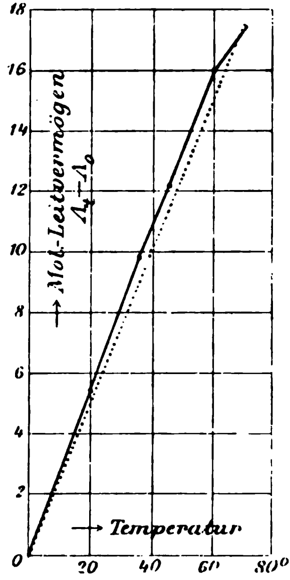


Fig. 3.[1] Änderung des elektrischen Leitvermögens der grünen Chloridlösung mit der Temperatur.

roten Lösungen nur eine Zeitlang an der Luft stehen läfst, ziehen sie Wasser an und es bildet sich in ihnen das grüne Chromchlorid-hexahydrat. Man kann dieses denn auch sehr leicht gewinnen, wenn man eine konzentrierte Lösung des roten Salzes — etwa die Mutterlauge der ersten Krystallisation — eine Nacht lang an der Luft stehen läfst. Es scheidet sich dann eine reichliche Menge grüner Krystalle ab, die oftmals sehr hübsch ausgebildet sind. Ihre Identität mit dem bekannten Salz wurde durch die Analyse erwiesen.

Gefunden: 20.3 % und 20.2 % Cr; 39.96 % Cl
Berechnet: 19.54 % Cr; 39.89 % Cl.

[1] Die gestrichelte Gerade auf dem Diagramm stellt eine Steigerung des Leitvermögens um genau 2 % pro Temperaturgrad dar. — Als Abscissen sind die Temperaturen gewählt, während die Ordinaten den Wert $\Lambda_t - \Lambda_0$ darstellen, d. h. Λ_0 (das Leitvermögen bei 0°) ist gleich 0 gesetzt.

Das aus Alkohol krystallisierte Hexahydrat ist durchaus nicht besonders hygroskopisch. —

In Kürze sollen hier noch die Versuche beschrieben werden, die unternommen wurden, um das rote Chlorid auf anderem Wege als oben beschrieben herzustellen.

Als Ausgangsmaterial diente das sublimierte violette Chromchlorid. Dieses löst sich auch bei längerem Kochen nicht in Alkohol, ebensowenig wie in Wasser. Wenn man aber in einen Brei von violettem Chlorid und Alkohol ein Stückchen metallisches Zink hineinbringt und dann erhitzt, so beginnt die Flüssigkeit alsbald aufzusieden und das Chlorid löst sich zu einer in der Hitze roten, in der Kälte grünen Flüssigkeit. Gegenwart von Säure ist nicht erforderlich. Ähnlich wie Zink — doch nicht so energisch — wirkt auch Magnesium und Chrom selbst, dies letztere besonders, wenn es aktiviert worden ist. Auch eine geringe Menge Chromoacetat bewirkt die Lösung. — Alkohol verhält sich also dem violetten Chromchlorid gegenüber durchaus dem Wasser analog.

Die in der geschilderten Weise hergestellte grüne Chloridlösung verhält sich genau wie eine umgewandelte Lösung des roten Chlorids. Durch Salzsäure oder beim Konzentrieren wird sie rot, dieselbe Farbe nimmtsie beim Erhitzen an. Beim Verdunsten über Schwefelsäure liefert sie das rote Chlorid.

Es gelang dagegen nicht, dies letztere aus Bichromat herzustellen. Die Versuche verliefen folgendermaſsen: Das gepulverte Salz wurde zunächst mit Salzsäure bis zum Entstehen eines dicken grünen Sirups eingedampft; dieser wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei eine rötlichweiſse Masse — zum Teil Chlorkalium — zurückblieb. Die entstandene grüne Lösung gab beim Verdunsten über Schwefelsäure zuerst einen grünen Sirup und schlieſslich einen festen grünen — stellenweise rötlichen — Kuchen. Auch durch nochmaliges Lösen in Alkohol, Einleiten von Chlorwasserstoffsäure u. s. w. konnten die roten Krystalle nicht erhalten werden. Dies liegt wahrscheinlich daran, daſs in der Lösung dauernd geringe Mengen von Wasser verbleiben, welche dann die Bildung des roten Chlorids verhindern. Im übrigen aber verhält sich die grüne alkoholische Chloridlösung aus Bichromat ebenso wie die Lösung des violetten Chromichlorids in Alkohol.

II. Chromibromid.

Das dem roten Chlorid analoge Bromid wird erhalten, wenn man das Metall in eine Lösung von Bromwasserstoffsäure in Alkohol bringt. Die zuerst träge Gasentwicklung wird später unter Erwärmung des Alkohols heftig; die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Stellt man sie nach dem Filtrien über Schwefelsäure, so scheiden sich aus derselben zum Teil sehr gut ausgebildete, dunkelbraune Krystalle aus, die im durchfallenden Licht rötlich gefärbt erscheinen; pulverisiert sind sie graubraun. Sie lösen sich in Alkohol zuerst mit brauner Farbe, die allmählich in Grün einschlägt. Auch die zuerst bräunliche Lösung des Salzes in Wasser wird schnell grün.

Es ist nicht gelungen, mit Sicherheit festzustellen, daſs dieses Bromid die dem Chlorid analoge Zusammensetzung besitzt. Daſs ein Tribromid vorliegt, ergiebt sich allerdings ohne weiteres aus den Analysen; die Substanz scheint aber, wie auch äuſserlich erkennbar, stets ganz beträchtliche Mengen von Mutterlauge einzuschlieſsen, so daſs stets weniger $CrBr_3$ gefunden wurde, als theoretisch für ein Salz mit drei Molekülen Alkohol erforderlich ist.[1] Die Annahme aber, daſs ein Körper mit mehr als drei Molekülen Alkohol vorliege, scheint wegen der Analogie mit dem Chlorid ausgeschlossen; sie ist auch deswegen nicht wahrscheinlich, weil verschieden behandelte Präparate nicht zu übereinstimmenden Analysenwerten führten. — Ein Urteil über die hier vorliegenden Verhältnisse läſst sich am besten aus der folgenden Analysentabelle gewinnen, in der auch die einzelnen Präparate näher charakterisiert sind.

Tabelle IV.

Analysen des braunen Chrombromids.

Cr = 11.15—11.06 Br = 50.40—50.44	11.73 —	11.83— 52.56—52.74	11.18 —	11.35—11.46 50.61—50.96
Mol.-Quotient Cr:Br: $\frac{0.213}{0.631}$	—	$\frac{0.227}{0.659}$	—	$\frac{0.219}{0.636}$
1. Anschluſs; nicht gepulvert. Kurze Zeit über H_2SO_4 getrocknet. Nicht umkrystallisiert.	Nicht umkrystallisiert; gepulvert. 2 Tage über H_2SO_4 getrock.	Nicht umkrystallisiert. Ziemlich fein gepulvert. 4 Tage über H_2SO_4 getrocknet.	Umkrystallisiert. Nicht gepulvert. Über H_2SO_4 getrocknet.	Umkrystallisiert. Fein gepulvert. 4 Tage über H_2SO_4 getrocknet.

[1] Für $CrBr_3.3C_2H_5OH$ berechnet sich Cr = 12.12 %, Br = 55.76 %.

Da unter diesen Umständen ein konstant zusammengesetztes Produkt nicht zu erhalten war, so konnten die Messungen der Umwandlung nicht vorgenommen werden. Es wurden auch keine weiteren Versuche zur Herstellung des reinen Bromids angestellt, weil prinzipiell neue Erscheinungen nicht zu erwarten waren.

Nicht unterlassen möchte ich es, auf einen theoretisch interessanten Punkt noch kurz hinzuweisen. Wenn man Chrom unter Ausschlufs von Luft in verdünnten wässerigen Säuren löst, so bilden sich Chromoxydulsalze; bei Anwendung von alkoholischer Chlorwasserstoffsäure dagegen entsteht Chromtrichlorid. Es fragt sich nun, wodurch dies verschiedene Verhalten zu erklären ist, und ob bei anderen Metallen ähnliche Unterschiede auftreten. Ganz ausgeschlossen erscheint es, dafs die Bildung von dreiwertigem Chrom in alkoholischer Lösung auf sekundäre Oxydation zurückzuführen ist; es bleibt deswegen wohl nur die Annahme übrig, dafs das Chromchlorür in alkoholischer Salzsäure deswegen nicht gebildet wird, weil es in dieser unlöslich ist. Diese Annahme erscheint ziemlich plausibel, wenn man sich den Mechanismus der Auflösung eines Metalles unter Aufnahme elektrischer Ladungen vergegenwärtigt. Ob es erlaubt ist, allgemein den Satz auszusprechen, dafs bei der Lösung von Metallen in Säuren diejenige Oxydationsstufe nicht gebildet wird, welche eine in dem betreffenden Lösungsmittel unlösliche Verbindung bildet, bleibt zweifelhaft, weil systematische Untersuchungen nach dieser Richtung noch fehlen.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N, September 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1901.

Über die Hydroxyde von Zink und Blei.

Von

W. Herz.

Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift (**25**, 155, **27**, 390, **28**, 342) darauf aufmerksam gemacht, dafs Modifikationsänderungen bei festen anorganischen Verbindungen recht häufig sind. Ich habe zeigen können, dafs die Sulfide von Kobalt und Nickel und die Hydroxyde von Chrom und Aluminium aus anfänglich leicht löslichen Verbindungen sich in schwerer lösliche Formen umwandeln. Gerade bei Hydroxyden habe ich nun die Löslichkeiten weiter untersucht und kann als Resultat der nachfolgenden Versuche vorausschicken, dafs es mir gelungen ist, beim Zinkhydroxyd eine Modifikationsänderung nachzuweisen, während es mir nicht möglich war, beim Bleihydroxyd eine Allotropie zu konstatieren.

Das Zinkhydroxyd.

Ich habe die Thatsache, dafs Zinkhydroxyd aus seinen Salzlösungen durch Alkali gefällt wird und sich in einem Überschufs des Fällungsmittels wieder auflöst, quantitativ verfolgt. Zu diesem Zwecke liefs ich zu einer Zinksalzlösung von bestimmtem Gehalt aus einer Bürette titrierte Kalilauge so lange hinzufliefsen, bis der zuerst gebildete Niederschlag sich eben aufgelöst hatte. Solche Titrationen können natürlich keinen Anspruch auf sehr grofse Genauigkeit machen, da der Endpunkt der völligen Auflösung des Niederschlages mit dem Auge nur schwer zu bemerken ist; man kann aber nach einiger Übung leicht so weit kommen, dafs die Titrationen nur um 0.2—0.3 ccm differieren, was für die nachfolgende Rechnung ausreicht.

Zu einer Lösung von Zinksulfat mit der Normalität 1 $Zn^{\cdot\cdot}$ müssen 10.1 ccm Kalilauge von der Normalität 0.788 OH' gesetzt

werden, damit gerade die Auflösung des zuerst gebildeten Niederschlages erfolgt ist. Da zur Ausfällung von 1 ccm normaler Zinksalzlösung 2 ccm normaler Lauge verbraucht werden und 10.1 ccm Kalilauge von der Normalität 0.788 einer Menge von 8 ccm normaler entsprechen, so ist die zur Lösung des Zinkhydroxyds verbrauchte Laugenmenge gleich 8 weniger 2 gleich 6 normal OH′. Es entsprechen sich also bei der Auflösung des frisch gefällten Zinkhydroxyds

1 Zn˙˙ und
6 OH′.

Dieses Ergebnis steht in völliger Übereinstimmung mit einem analogen Versuch, den PRESCOTT[1] ausgeführt hat. Die Übereinstimmung unserer beiden Versuche beweist auch die ausreichende Genauigkeit der benutzten Methode.

Im Gegensatz zu dieser Löslichkeit des frisch gefällten Zinkhydroxyds stehen folgende Ergebnisse: Aus einer Zinksulfatlösung wird durch Ammoniak Zinkhydroxyd gefällt, abgesaugt und so lange mit Wasser gewaschen, bis im Waschwasser kein Ammoniak mehr nachweisbar ist. Dann wird der Niederschlag im Vakuumexsikkator getrocknet und zuletzt im Trockenschrank auf 60—70° erwärmt. Das in dieser Weise erhaltene weifse, feine Pulver wurde 100 Stunden lang mit Kalilauge von der Normalität 0.788 bei Zimmertemperatur (ca 20°) geschüttelt und in einem bestimmten Volumen der abfiltrierten Lösung das Zink gewichtsanalytisch bestimmt. In 40 ccm Lösung ergaben sich 0.0718 g ZnO. Das entspricht einer Normalität von 0.022 Zn. In der Lösung befinden sich also

1 Zn˙˙ und
35.8 OH′.

Das zuerst entstandene leicht lösliche Hydroxyd des Zinks ist also allmählich in eine stabile schwerer lösliche Form übergegangen.

Das Bleihydroxyd.

Um die Löslichkeit des frisch gefällten Hydroxyds festzustellen, wurde ein Titrationsversuch in genau derselben Weise vorgenommen, wie er vorhin beim Zinkhydroxyd beschrieben worden ist. Dabei zeigte sich, dafs 1.5 ccm normaler Pb˙˙-Lösung 20 ccm einer Kali-

---

[1] *Am. Chem. Soc. Journ.* **1880**, II, 27.

lauge von der Normalität 0.788 OH′ braucht, damit eine vollständige Auflösung stattfindet. Da 20 ccm Lauge von der Normalität 0.788 15.75 ccm normaler Lauge entsprechen und 1.5 ccm Pb¨-Salz 3 ccm Lauge von gleicher Normalität zur Fällung brauchen, so beträgt die zur Lösung des Niederschlages verwendete Menge 12.75 normal OH′ auf 1.5 normal Pb¨, oder es entsprechen sich

1 Pb¨ und
8.5 OH′.

Aus einer wässerigen Bleiacetatlösung wurde durch Natronlauge Bleihydroxyd gefällt, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wurde im Vakuumexsikkator und zuletzt im Trockenschrank bei 60—70° getrocknet. Das weiſse, feine Pulver wurde 100 Stunden mit Kalilauge von der Normalität 0.788 geschüttelt und in einem abpipettierten Volumen das gelöste Blei durch Schwefelsäure und Alkohol gefälllt. In 20 ccm sind enthalten 0.5390 g $PbSO_4$. Das entspricht einer Normalität von 0.0889 Pb¨, oder es kommen auf

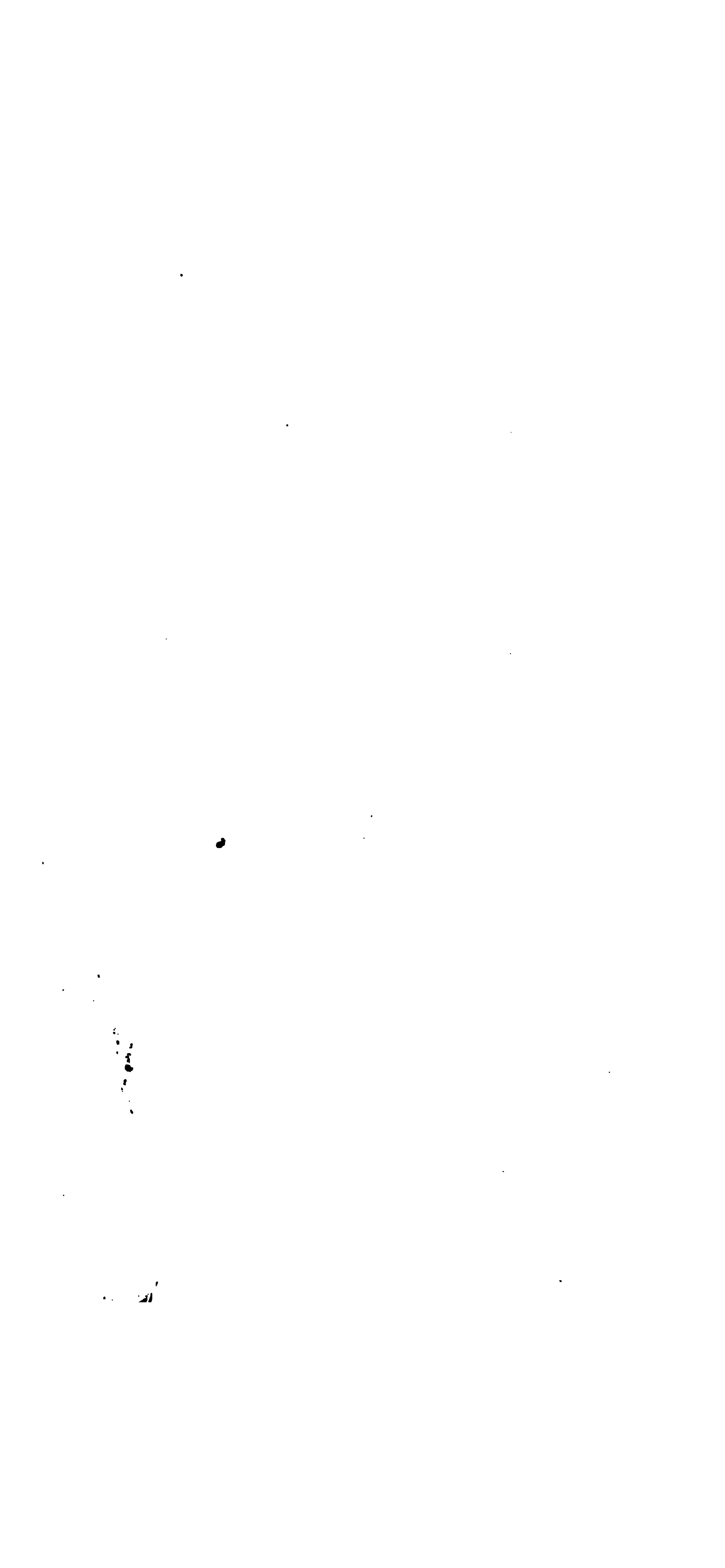
1 Pb¨
8.8 OH′.

Dieser Wert stimmt mit der Löslichkeit des frisch gefällten Bleihydroxyds so gut überein, wie es bei der Ungenauigkeit der benutzten Methoden kaum erwartet werden konnte. Beim Bleihydroxyd findet also keine Modifikationsänderung statt.

Nicht unterlassen kann ich schlieſslich die Bemerkung, daſs die Löslichkeitsbestimmung des Zink- und vor allem des Bleihydroxyds recht zeitraubend ist. Der Sättigungszustand stellt sich nur sehr langsam her, und es müssen zahlreiche Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt werden, ehe man Zahlen erhält, auf die man sich einigermaſsen verlassen kann.

Chemisches Institut der Universität Breslau.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Oktober 1901.






U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236420
93795
QD1
Z37
V.28

